

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
14 juillet 2005 (14.07.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2005/063371 A2**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
**B01F 17/52**, B02C 23/06, C09C 3/04, 3/10, C09D  
17/00, C08F 2/38, 20/06, 4/00, C09K 7/00

(74) Mandataire : HESSANT, Eric; Coatex S.A.S., 35, rue Ampère, Z.I. Lyon Nord, F-69730 Genay (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2004/003330

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :  
22 décembre 2004 (22.12.2004)

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Langue de dépôt : français

**Publiée :**

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(30) Données relatives à la priorité :  
0315385 24 décembre 2003 (24.12.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : COATEX S.A.S. [FR/FR]; 35, rue Ampère, Z.I. Lyon Nord, F-69730 Genay (FR).

(72) Inventeurs; et  
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : SUAU, Jean-Marc [FR/FR]; 60 chemin Perault, F-69480 Luçenay (FR). JACQUEMET, Christian [FR/FR]; 24, allée Henriette, F-69005 Lyon (FR). KENSICHER, Yves [FR/FR]; Le Boitier, F-69620 Theize (FR).

**WO 2005/063371 A2**

(54) Title: USE OF STRUCTURED WATER-SOLUBLE POLYMERS OBTAINED BY CONTROLLED RADICAL POLYMERIZATION AS A DISPERSANT AND AGENT FOR ASSISTING IN THE GRINDING OF MINERAL MATERIALS

(54) Titre : UTILISATION DE POLYMERES HYDROSOLUBLES STRUCTURES OBTENUS PAR POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLEE COMME DISPERSANT ET AGENT D'AIDE AU BROYAGE DE MATIERES MINERALES

(57) Abstract: The invention relates to the use, as a dispersant and/or agent for assisting in the grinding of pigments and/or mineral loads in aqueous suspension, of a water-soluble polymer having a controlled structure and obtained by a controlled radical polymerization process while using, as a polymerization initiator, a particular alkoxyamine.

(57) Abrégé : L'invention concerne l'utilisation, comme agent dispersant et/ou d'aide au broyage de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse, d'un polymère hydrosoluble de structure contrôlée obtenu par un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée mettant en oeuvre, en tant qu'amorceur de polymérisation, une alkoxyamine particulière.

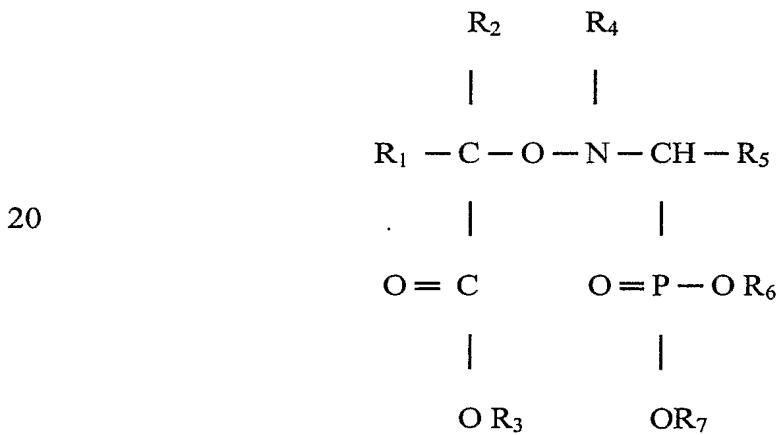
**UTILISATION DE POLYMERES HYDROSOLUBLES STRUCTURES OBTENUS  
PAR POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLEE COMME DISPERSANT  
ET AGENT D'AIDE AU BROYAGE DE MATIERES MINERALES**

5

La présente invention concerne le secteur des dispersants et des agents d'aide au broyage pour matières minérales, en vue d'améliorer respectivement la stabilité des dispersions aqueuses de matières minérales, et de faciliter le broyage desdites matières minérales en suspension aqueuse.

10

L'invention concerne en premier lieu l'utilisation, comme agent dispersant et/ou d'aide au broyage de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse, d'un polymère hydrosoluble de structure contrôlée obtenu par un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée mettant en œuvre, en tant qu'amorceur de polymérisation, une 15 alcoxyamine particulière de formule générale (A) :



25 dans laquelle :

- $R_1$  et  $R_2$  représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 5,
- $R_3$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, un radical phényle, un cation tel que  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $H_4N^+$ ,  $Bu_3HN^+$  avec  $Bu$  = butyle,

- R<sub>4</sub> représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, et préférentiellement un radical tertiobutyle,
- R<sub>5</sub> représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, et préférentiellement un radical tertiobutyle,
- R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub> représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, et préférentiellement un radical éthyle.

10 L'invention concerne aussi les procédés de dispersions aqueuses et de broyage en suspensions aqueuses de pigments et/ou de charges minérales, qui mettent en œuvre ce polymère hydrosoluble.

15 L'invention concerne également les dispersions et les suspensions aqueuses de pigments et/ou de charges minérales ainsi obtenues.

20 L'invention concerne aussi l'utilisation des suspensions aqueuses de pigments et/ou de charges minérales ainsi obtenues dans les secteurs du papier et en particulier dans le couchage du papier et la charge de masse du papier, ou encore dans les secteurs des peintures aqueuses, du plastique, du ciment, de la céramique, de la détergence, de la cosmétique, et des boues de forage.

25 L'invention concerne également les formulations papetières, les peintures aqueuses, les compositions plastiques, les ciments, les compositions céramiques, les compositions détergentes, les compositions cosmétiques et les boues de forage ainsi obtenues.

30 L'invention concerne aussi l'utilisation directe comme agent dispersant desdits polymères hydrosolubles dans des formulations papetières, les peintures aqueuses, les ciments, les compositions céramiques, les compositions détergentes, les compositions cosmétiques et les boues de forage.

Elle concerne enfin les formulations papetières, les peintures aqueuses, les ciments, les

compositions céramiques, les compositions détergentes, les compositions cosmétiques et les boues de forage ainsi obtenues par utilisation directe, comme agent dispersant, desdits polymères hydrosolubles.

5 Depuis toujours, la fabrication, la manipulation, le transport ou l'utilisation de suspensions aqueuses de matières minérales sont des opérations où la stabilité et la viscosité de ces suspensions représentent un problème crucial pour l'homme du métier, afin d'éviter des phénomènes néfastes tels que la sédimentation, la prise en masse, l'incompatibilité pigmentaire ou encore des problèmes de pompabilité dûs à une  
10 viscosité trop élevée.

Par ailleurs, l'homme du métier est aussi souvent amené à réaliser une opération dite de broyage, qui consiste en une réduction de la taille des particules de pigments et/ou des charges minérales à travers un apport d'énergie, en vue d'adapter la granulométrie  
15 des particules à leur application finale.

Aussi, on a peu à peu développé des additifs dénommés « dispersants », et destinés à améliorer la stabilité desdites suspensions, et d'autre part des additifs appelés « agents d'aide au broyage », employés pour faciliter la réduction de taille des particules. Ces  
20 additifs sont généralement à base de polymères acryliques et méthacryliques, comme le démontrent l'ensemble des documents cités dans l'art antérieur relatif à cette demande.

De nombreux travaux de recherche appliquée ainsi que plusieurs brevets ont rapidement orienté l'homme du métier vers le choix de polymères « à structure  
25 contrôlée ». Nous allons détailler cette notion à travers quelques exemples et en donner une signification précise qui sera reprise dans toute la suite de cette demande.

Outre la connaissance spécifique constituée par la synthèse de polymères particuliers, l'homme du métier trouve dans le document US 5 424 364 l'enseignement général  
30 suivant : les « polymères de structure contrôlée » sont des dispersants efficaces pour les charges minérales. A la lecture de ce document, il faut interpréter cette expression comme des polymères de structure bloc AB, au détriment de polymères à architecture statistique.

On retrouve cette notion dans le document US 5 231 131 qui apprend à l'homme du métier que plus ces polymères structurés sont purs, plus ils sont efficaces en tant qu'agent dispersant : la structure privilégiée est ici celle de polymères blocs, ou peignes, au détriment d'une architecture aléatoire.

- 5 De même, au niveau des procédés de broyage, il apparaît dans le document « Wetting and dispersing agents » (Chimia, 56, 2002, 170-176) que des copolymères à structure bloc peuvent se comporter comme des agents d'aide au broyage très efficaces pour des pigments inorganiques utilisés dans les peintures et les plastiques.

En accord avec ces documents, on désignera donc par « un procédé d'obtention de 10 polymère à structure ou à architecture contrôlée », un procédé qui permet à l'homme du métier d'obtenir une structure particulière pour le polymère qu'il souhaite réaliser (telle que bloc, peigne, alternée, aléatoire,...).

A titre d'exemple, l'homme du métier connaît ainsi les documents WO 01/44388 et WO 01/44376 qui décrivent une dispersion minérale contenant de l'eau, un pigment, et 15 un dispersant obtenu par un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée. Le dispersant est un polymère présentant la structure d'un peigne avec un squelette hydrophobe et des groupements pendants hydrophiles. Les 2 documents diffèrent dans le choix de l'initiateur de polymérisation : un composé contenant un groupement halogéné (WO 01/44388) ou un composé choisi parmi les polyéthers, les polyesters, ou 20 les polyuréthanes (WO 01/44376).

Quant au document US 4 656 226, il concerne un dispersant pour pigments obtenu par la technique GTP (Group Transfer Polymerization), disposant d'une structure bloc de type AB, où A est un segment constitué d'unités monomériques méthacryliques polymérisées et B est un segment constitué d'unités monomériques méthacryliques ou 25 acryliques polymérisées.

A ce stade de la recherche, l'objectif de l'homme du métier est donc l'obtention de tels polymères à architecture contrôlée.

30 Poursuivant ses recherches dans ce sens, l'homme du métier prend alors connaissance des documents présentant la synthèse de polymères à structure contrôlée, obtenus par le procédé ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization). Cette technique a été

largement décrite dans le document (*Controlled Radical Polymerization*, K.Matyjaszewski, Am.Chem.Soc., 1998, Chap16, pp258).

Ainsi, le document FR 2 797 633 décrit un procédé de polymérisation par ATRP de monomères acryliques et méthacryliques.

5 De même, « *First example of the ATRP of an acidic monomer : direct synthesis of methacrylic acid copolymers in aqueous media* » (Chem. Commun., 1999, 1285-1286) décrit l'utilisation de ce procédé de polymérisation appliqué à la synthèse de copolymères bloc poly(oxyde d'éthylène-methacrylate de sodium).

10 Enfin, le document WO 00/40630 décrit une composition contenant un pigment organique ou inorganique et un dispersant sous la forme d'un copolymère bloc obtenu par ladite technique.

Néanmoins, l'ensemble de ces documents fait apparaître de nouveaux problèmes à l'homme du métier. D'une part, le procédé ATRP met en œuvre des catalyseurs à base 15 de sels de cuivre qui engendrent des pollutions non souhaitables ; on va également retrouver le cuivre dans les produits synthétisés, ce que ne souhaite pas nécessairement l'homme du métier. D'autre part, le procédé ATRP met également en jeu des amines souvent indésirables dans le produit final.

20 Au regard de ce grave inconvénient, l'homme du métier se tourne alors vers un autre procédé de polymérisation permettant d'obtenir des structures contrôlées : la technique RAFT (Reversible Addition Fragmentation chain Transfer). Celle-ci a été largement décrite dans le document (*Controlled/Living Radical Polymerization-Progress in ATRP,NMP, and RAFT*, K.Matyjaszewski, Am.Chem.Soc., 2000, Chap20, pp278).

25

L'homme du métier connaît dans ce domaine le document WO 98/01478 qui décrit la synthèse de polymères de type bloc, greffé ou en étoile, mettant en œuvre un agent de transfert du type R-C(=S)-S-R'.

30 Parallèlement, il connaît le document FR 2 821 620 qui propose un procédé de polymérisation de type RAFT de l'acide acrylique, mettant en œuvre un agent de transfert du type R-X-C(=S)-S-R'. Le polymère obtenu peut alors être utilisé comme agent dispersant ou d'aide au broyage dans les suspensions de matières minérales.

Mais un nouveau problème, inhérent à cette technique de polymérisation, apparaît alors : c'est l'utilisation d'agents de transfert soufrés. Outre l'inconvénient d'être dangereux pour l'environnement, ces agents de transfert confèrent aux polymères obtenus une odeur très désagréable, et introduisent dans le produit final des molécules organo-soufrées qui ne sont pas forcément souhaitées.

Pour contourner ce nouvel inconvénient, l'homme du métier se tourne enfin vers les récentes techniques de polymérisation radicalaire contrôlée, qui mettent en œuvre des nitroxydes ou des alcoxyamines comme initiateurs de polymérisation.

10

Ainsi, le document WO 00/71501 lui enseigne-t-il que des polyalcoxyamines particulières peuvent être utilisées pour synthétiser notamment des copolymères triblocs, chaque bloc étant issu de monomères aussi différents que les acrylates d'alkyle et les dérivés styréniques, avec un excellent contrôle de la polymérisation et 15 de l'indice de polydispersité. Ce document ne révèle cependant aucune utilisation particulière desdits polymères.

Enfin, le document WO 01/02345 enseigne à l'homme du métier, que des polyalcoxyamines permettent d'obtenir des polymères à structure contrôlée, telles que 20 bloc, peigne, greffée, ou encore aléatoire. Ces polymères trouvent de nombreuses applications comme agents modificateurs de rhéologie ou dispersants de charges minérales en phase aqueuse. Cependant, cette demande de brevet révèle un inconvénient de taille au niveau de la fabrication industrielle de polymères. S'il est indiqué dans le texte que la scission de la liaison O-C de l'alcoxyamine sélectionnée 25 s'opère entre 50 et 160°C (page 35), il apparaît clairement dans les exemples qu'il faut travailler à des températures largement supérieures à 100°C afin d'être efficace.

Comme le démontrent les exemples C1 à C9 (pages 57 à 59) sur la polymérisation de l'acrylate de butyle, la réaction doit être effectuée à 145°C pendant 3 heures. Or, si on 30 désire travailler en phase aqueuse, ce qui est le souhait de l'homme du métier eu égard au respect de l'environnement, de telles températures rendent impossible le procédé de polymérisation à pression atmosphérique. Par ailleurs, le fait de devoir travailler à des températures aussi élevées constitue un inconvénient rédhibitoire pour la synthèse de

dispersants et d'agents d'aide au broyage à partir de composés acryliques ; en effet, à de telles températures, on se situe à proximité, voire au-delà des températures d'ébullition des monomères utilisés, ces températures d'ébullition étant respectivement égales à 145°C, 141°C, 161°C pour l'acrylate de butyle, l'acide acrylique et l'acide méthacrylique.

De plus, à de telles températures, des phénomènes d'initiation thermique apparaissent générant alors des chaînes non contrôlées et dégradant d'autant l'architecture contrôlée.

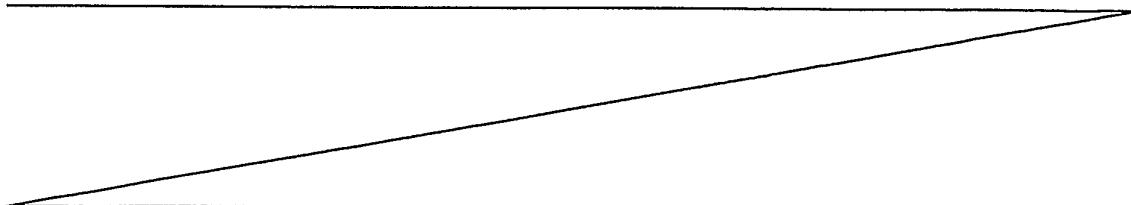
10

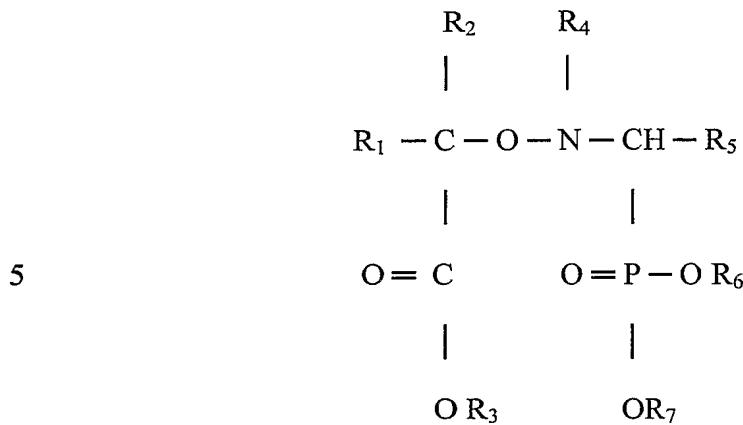
Poursuivant ses recherches, la Demanderesse a trouvé de manière surprenante la solution au problème de l'obtention de suspensions aqueuses de matières minérales stables mettant en œuvre des polymères à structure contrôlée ne présentant ni les problèmes de pollution des polymères produits par la mise en œuvre de composés à base de cuivre ni les problèmes d'odeur des polymères obtenus par l'usage de composés à base de soufre, ni les problèmes de pollution que peut représenter l'incorporation de molécules organo-soufrées.

Ainsi, la Demanderesse a trouvé de manière surprenante un procédé de polymérisation 20 radicalaire contrôlée à basse température, c'est-à-dire à température inférieure à la température d'ébullition des monomères mis en œuvre ainsi que de l'eau, permettant d'obtenir des polymères hydrosolubles à structure contrôlée, utilisés de manière très efficace comme dispersant et/ou agent d'aide au broyage de pigments et/ou charges minérales en suspension aqueuse.

25

Ce procédé de polymérisation met en œuvre, en tant qu'amorceur de polymérisation, une alcoxyamine particulière de formule générale (A) :





dans laquelle :

- 10 -  $R_1$  et  $R_2$  représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 5, et représentent préférentiellement le radical méthyle,
- $R_3$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, un radical phényle, un cation tel que  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $H_4N^+$ ,  $Bu_3HN^+$  avec  $Bu$  = butyle, et représente préférentiellement l'atome d'hydrogène,
- 15 -  $R_4$  représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, et préférentiellement un radical tertiobutyle,
- $R_5$  représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, et préférentiellement un radical tertiobutyle,
- 20 -  $R_6$  et  $R_7$  représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, et préférentiellement un radical éthyle.

25

Les polymères alors obtenus par le procédé présentent l'avantage de ne pas contenir de composés à base de sels de cuivre contrairement aux polymères obtenus par ATRP et de composés soufrés à l'opposé des produits obtenus via la technique RAFT, tout en disposant d'une architecture contrôlable à travers leur procédé de polymérisation.

Les produits finis obtenus sont également des polymères utilisables dès la fin de la réaction de polymérisation résultant directement de cette polymérisation sans avoir besoin de mettre en œuvre des réactions de post-traitement après polymérisation comme la filtration, la précipitation ou autres, réactions qui changent la conformation du polymère résultant.

L'objet de l'invention est donc l'utilisation, comme agent dispersant et/ou d'aide au broyage de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse, d'un polymère hydrosoluble de structure contrôlée obtenu par un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée mettant en œuvre, en tant qu'amorceur de polymérisation, une alcooxyamine particulière de formule générale (A).

Un autre objet de l'invention réside dans les dispersions et les suspensions aqueuses de pigments et/ou de charges minérales ainsi obtenues.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation des dispersions et des suspensions aqueuses de pigments et/ou de charges minérales ainsi obtenues dans les secteurs du papier tels que notamment le couchage mettant en œuvre une formulation de sauces de couchage et la charge de masse dans la fabrication de feuilles de papier, des peintures aqueuses, du plastique, du ciment, de la céramique, de la détergence, de la cosmétique et des boues de forage.

Un autre objet de l'invention est les formulations papetières, les peintures aqueuses, les compositions plastiques, les ciments, les compositions céramiques, les compositions détergentes, les compositions cosmétiques et les boues de forage ainsi obtenues.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation directe desdits homopolymères et/ou copolymères hydrosolubles dans des formulations papetières, des peintures aqueuses, des ciments, des compositions céramiques, des compositions détergentes, des compositions cosmétiques, et des boues de forage, comme agent dispersant.

Enfin, un dernier objet de l'invention réside dans les formulations papetières, les peintures aqueuses, les ciments, les compositions céramiques, les compositions détergentes, les compositions cosmétiques, et les boues de forage, obtenues par l'utilisation directe desdits polymères comme agent dispersant.

5

L'utilisation selon l'invention desdits polymères hydrosolubles permet donc d'obtenir des dispersions aqueuses stables de pigments et/ou charges minérales et des suspensions aqueuses finement broyées de pigments et/ou charges minérales.

10 Ces dispersions et suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales permettent d'obtenir des formulations papetières, des peintures aqueuses, des compositions plastiques, des ciments, des compositions céramiques, des compositions détergentes, des compositions cosmétiques et des boues de forage dont on peut réguler la viscosité selon l'application finale envisagée.

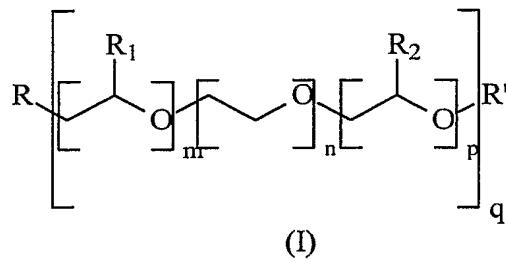
15

Enfin, l'utilisation directe desdits polymères hydrosolubles permet d'obtenir des formulations papetières, des peintures aqueuses, des ciments, des compositions céramiques, des compositions détergentes, des compositions cosmétiques et des boues de forage dont on peut également réguler la viscosité selon l'application finale  
20 envisagée.

Ces buts sont atteints grâce à l'utilisation, selon l'invention d'un polymère hydrosoluble, qui se caractérise en ce que ledit polymère a une structure contrôlée et est obtenu par un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée mettant en œuvre en  
25 tant qu'amorceur de polymérisation, une alcoxyamine particulière de formule générale (A).

30 L'utilisation d'un polymère hydrosoluble selon l'invention se caractérise également en ce que le polymère est obtenu par un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée, mettant en jeu l'alcoxyamine particulière précédemment décrite, de monomères choisis parmi :

- a) au moins un monomère ionique qui est soit
- anionique et à fonction carboxylique ou dicarboxylique ou phosphorique ou phosphonique ou sulfonique ou leur mélange, soit
  - cationique, soit
  - le mélange de i) et ii)
- b) et éventuellement au moins un monomère non ionique, le monomère non ionique étant constitué d'au moins un monomère de formule (I) :



10

dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et préférentiellement tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
- $R_1$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- $R_2$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- 5 ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),
- c) et éventuellement au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide et leurs mélanges, ou bien encore au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphanéthylstyrène et leurs dérivés, ou encore au moins un monomère organofluoré ou organosilisé, ou leurs mélanges,
- 10 d) et éventuellement au moins un monomère possédant au moins deux insaturations éthyléniques appelé dans la suite de la demande monomère réticulant, ou du mélange de plusieurs de ces monomères.
- 15

De manière particulière, l'utilisation d'un polymère hydrosoluble selon l'invention se caractérise également en ce que le polymère hydrosoluble est obtenu par la polymérisation radicalaire contrôlée de monomères choisis parmi :

- 20
- a) au moins un monomère ionique qui est soit
    - i) anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique à l'état acide ou salifié choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> des acides maléique ou itaconique, ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique à l'état acide ou salifié tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique à l'état acide ou salifié tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi
- 25
- 30

parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique à l'état acide ou salifié tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique à l'état acide ou salifié tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges, soit

5 ii) cationique choisi parmi le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou parmi les ammonium quaternaires tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou leurs mélanges, soit

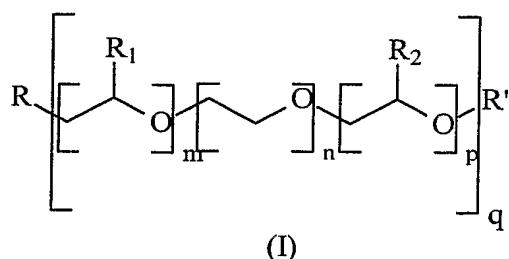
10

15

iii) le mélange des monomères anioniques et cationiques précités

20

b) et éventuellement au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :



dans laquelle :

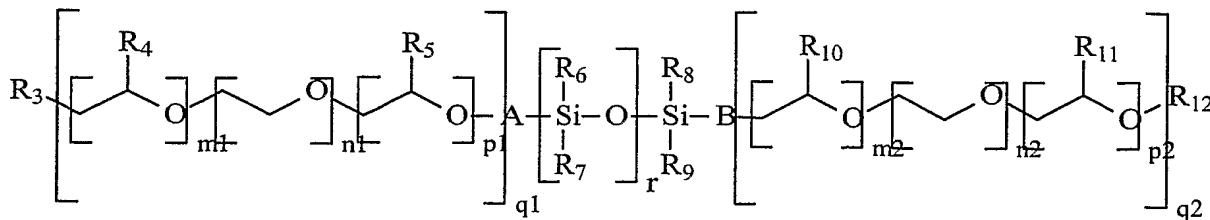
25 - m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,  
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,

- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et préférentiellement tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
- R<sub>1</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R<sub>2</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- 5 - R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- 10 - R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- 15 - ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

- c) et éventuellement au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide et leurs mélanges, ou bien encore au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphanéthylstyrène et leurs dérivés, ou encore au moins un monomère organofluoré ou organosilicium choisi de manière préférentielle parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) :

25

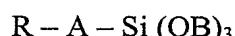
avec formule (IIa)



dans laquelle :

- m<sub>1</sub>, p<sub>1</sub>, m<sub>2</sub> et p<sub>2</sub> représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n<sub>1</sub> et n<sub>2</sub> représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- 5 - q<sub>1</sub> et q<sub>2</sub> représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m_1+n_1+p_1)q_1 \leq 150$  et  $0 \leq (m_2+n_2+p_2)q_2 \leq 150$ ,
- r représente un nombre tel que  $1 \leq r \leq 200$ ,
- R<sub>3</sub> représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthanne, méthacryluréthanne,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- 10 - R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub>, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> et R<sub>9</sub>, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou 15 leur mélange,
- R<sub>12</sub> représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- 20

25 avec formule (IIb)



dans laquelle :

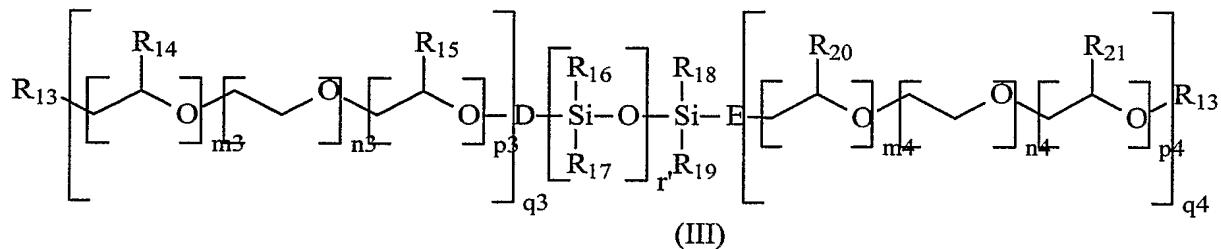
- 30 - R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique,

crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

10

- d) et éventuellement au moins un monomère réticulant choisi d'une manière non limitative dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou autres, ou choisi parmi les molécules de formule (III) :



20

dans laquelle :

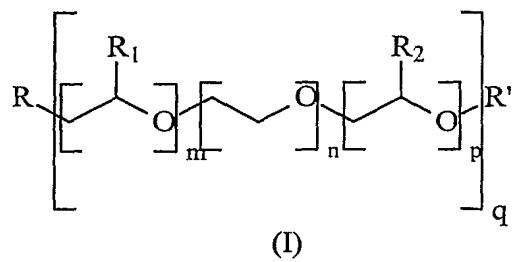
- m3, p3, m4 et p4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n3 et n4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q3 et q4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$  et  $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$ ,

- r' représente un nombre tel que  $1 \leq r' \leq 200$ ,
- R<sub>13</sub> représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthanne, méthacryluréthanne,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- 5 - R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>20</sub> et R<sub>21</sub>, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> et R<sub>19</sub>, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- 10 - D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- 15 ou du mélange de plusieurs de ces monomères.

Plus particulièrement l'utilisation d'un polymère hydrosoluble selon l'invention est 20 caractérisée en ce que ledit polymère précité est constitué, exprimé en poids :

- a) de 2 % à 100 % et encore plus particulièrement de 5 % à 100 % d'au moins un monomère ionique qui est soit
  - i) un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique à l'état acide ou salifié choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> des acides maléique ou itaconique, ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique à l'état acide ou salifié tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, 25 itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique à l'état acide ou salifié tels que l'acide

- acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique à l'état acide ou salifié tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique à l'état acide ou salifié tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges, soit
- 10 ii) un monomère cationique choisi parmi le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou parmi les ammonium quaternaires tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou leurs mélanges, soit
- 15 iii) un mélange des monomères anioniques et cationiques précités,
- 20 b) de 0 à 98 % et encore plus particulièrement de 0 % à 96 % d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :



25 dans laquelle :

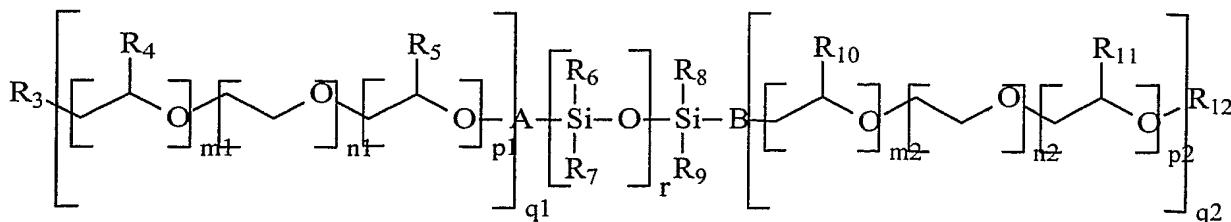
- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,

- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et préférentiellement tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
- R<sub>1</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R<sub>2</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- 5 - R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthanne, méthacryluréthanne,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthylisopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- 10 - R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- 15 ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

- c) de 0 à 50 % d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphanéthylstyrène et leurs dérivés, ou encore d'au moins un monomère organofluoré ou organosilicium choisi de manière préférentielle parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) :

25

avec formule (IIa)



dans laquelle :

- m<sub>1</sub>, p<sub>1</sub>, m<sub>2</sub> et p<sub>2</sub> représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n<sub>1</sub> et n<sub>2</sub> représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- 5 - q<sub>1</sub> et q<sub>2</sub> représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m_1+n_1+p_1)q_1 \leq 150$  et  $0 \leq (m_2+n_2+p_2)q_2 \leq 150$ ,
- r représente un nombre tel que  $1 \leq r \leq 200$ ,
- R<sub>3</sub> représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- 10 - R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub>, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> et R<sub>9</sub>, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- 15 - R<sub>12</sub> représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

25 avec formule (IIb)



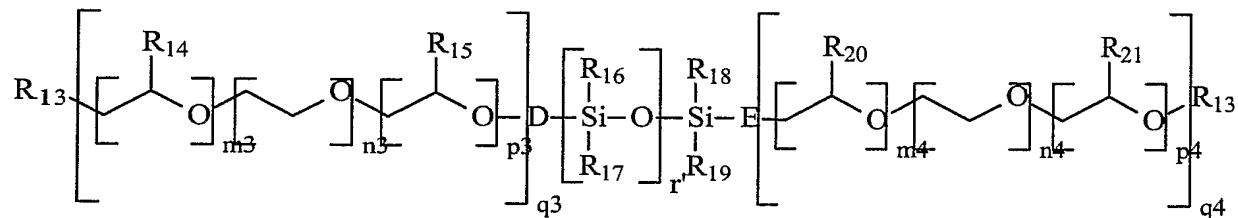
dans laquelle :

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-

isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- 5 - B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,
- C représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

- d) de 0 à 3 % d'au moins un monomère réticulant choisi d'une manière non limitative dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou autres, ou choisi 10 parmi les molécules de formule (III) :



(III)

dans laquelle :

- 20 - m3, p3, m4 et p4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n3 et n4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q3 et q4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$  et  $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$ ,
- 25 - r' représente un nombre tel que  $1 \leq r' \leq 200$ ,

- R<sub>13</sub> représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>20</sub> et R<sub>21</sub>, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> et R<sub>19</sub>, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,  
ou du mélange de plusieurs de ces monomères.

Enfin, l'utilisation d'un polymère hydrosoluble selon l'invention est caractérisée en ce que ledit polymère est un copolymère hydrosoluble et a une structure de type aléatoire, bloc, peigne, greffée, ou alternée.

En fonction de son utilisation, l'homme du métier saura adapter le poids moléculaire du polymère mis en œuvre selon l'invention.

Ce poids moléculaire est déterminé selon la méthode GPC (Chromatographie d'Exclusion Stérique ou Gel Permeability Chromatography) mettant en œuvre un appareil de chromatographie liquide de marque Waters™ doté de deux détecteurs dont l'un combinant la diffusion dynamique de la lumière à la viscosimétrie mesurée par un viscosimètre Viscotek™ et l'autre étant un détecteur de concentration réfractométrique de marque Waters™.

Cet appareillage de chromatographie liquide est doté de colonnes d'exclusion stérique convenablement choisies par l'homme du métier afin de séparer les différents poids moléculaires des polymères étudiés.

La phase liquide d'élution est une phase aqueuse.

Un autre objet de l'invention réside dans les agents dispersants et/ou agents d'aide au broyage de matières minérales en suspension aqueuse.

5

Ainsi l'agent dispersant de matières minérales en suspension aqueuse selon l'invention se caractérise en ce que le polymère est un polymère hydrosoluble possédant une structure contrôlée et obtenu par un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée mettant en œuvre, en tant qu'amorceur de polymérisation, une alcoxyamine de formule 10 générale (A) précédemment définie.

Il se caractérise de manière préférée en ce que le polymère hydrosoluble est obtenu par la polymérisation radicalaire contrôlée de monomères choisis parmi les monomères précédemment cités.

15 Une autre manière particulière consiste en ce que l'agent dispersant selon l'invention se caractérise en ce qu'il est un copolymère hydrosoluble et en ce qu'il a une structure de type aléatoire, bloc, peigne, greffée ou alternée.

De même, l'agent d'aide au broyage de matières minérales selon l'invention se 20 caractérise en ce que le polymère est un polymère hydrosoluble possédant une structure contrôlée et obtenu par un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée mettant en œuvre, en tant qu'amorceur de polymérisation, une alcoxyamine de formule générale (A) précédemment définie.

25 Il se caractérise de manière préférée en ce que le polymère hydrosoluble est obtenu par la polymérisation radicalaire contrôlée de monomères choisis parmi les monomères précédemment cités.

Une autre manière particulière consiste en ce que l'agent d'aide au broyage selon 30 l'invention se caractérise en ce qu'il est un copolymère hydrosoluble et en ce qu'il a une structure de type aléatoire, bloc, peigne, greffée ou alternée.

Un autre objet de l'invention réside dans le procédé de dispersion et le procédé de broyage de matières minérales en suspension aqueuse.

- Le procédé de dispersion de matières minérales selon l'invention se caractérise en ce que l'on utilise le polymère hydrosoluble selon l'invention et de manière particulière en ce que l'on utilise de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit polymère par rapport au poids sec de pigment et/ou charge minérale, et très préférentiellement entre 0,1 % et 3 % dudit polymère par rapport au poids sec de pigment et/ou charge minérale.
- Le procédé de broyage de matières minérales selon l'invention se caractérise en ce que l'on utilise le polymère hydrosoluble selon l'invention et de manière particulière en ce que l'on utilise de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit polymère par rapport au poids sec de pigment et/ou charge minérale, et très préférentiellement entre 0,1 % et 3 % dudit polymère par rapport au poids sec de pigment et/ou charge minérale.
- Enfin, un autre objet de l'invention réside dans les dispersions et les suspensions aqueuses de pigments et/ou de charges minérales obtenues grâce à l'utilisation selon l'invention du polymère hydrosoluble précité.
- Ces dispersions aqueuses de matières minérales sont caractérisées en ce qu'elles contiennent un pigment et/ou une charge minérale choisi parmi le carbonate de calcium naturel ou synthétique, les dolomies, le kaolin, le talc, le ciment, le gypse, la chaux, la magnésie, l'oxyde de titane, le blanc satin, le trioxyde d'aluminium ou encore le trihydroxyde d'aluminium, les silices, le mica et le mélange de ces charges entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium ou le trioxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane, ou leurs mélanges.
- Ces suspensions aqueuses de matières minérales sont caractérisées en ce qu'elles contiennent un pigment et/ou une charge minérale choisi parmi le carbonate de

calcium naturel ou synthétique, les dolomies, le kaolin, le talc, le gypse, la chaux, la magnésie, l'oxyde de titane, le blanc satin, le trioxyde d'aluminium ou encore le trihydroxyde d'aluminium, les silices, le mica et le mélange de ces charges entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou 5 encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium ou le trioxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane, ou leurs mélanges.

- 10 Les dispersions aqueuses selon l'invention sont caractérisées en ce qu'elles contiennent de manière particulière du carbonate de calcium naturel ou synthétique et plus particulièrement un carbonate de calcium naturel choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.
- 15 Les suspensions aqueuses selon l'invention sont caractérisées en ce qu'elles contiennent de manière particulière du carbonate de calcium naturel ou synthétique, et plus particulièrement un carbonate de calcium naturel choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.
- 20 Enfin les suspensions et dispersions aqueuses précitées sont caractérisées en ce qu'elles contiennent de 0,05 à 5 % en poids sec du polymère hydrosoluble utilisé selon l'invention par rapport au poids sec des pigments et/ou des charges minérales, et en ce qu'elles contiennent plus particulièrement de 0,1 à 3 % en poids sec du polymère hydrosoluble utilisé selon l'invention par rapport au poids sec des pigments et/ou des 25 charges minérales.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation des dispersions et des suspensions aqueuses de pigments et/ou de charges minérales ainsi obtenues dans les secteurs du papier tels que notamment le couchage du papier mettant en œuvre une formulation de 30 sauces de couchage et la charge de masse du papier dans la fabrication de feuilles de papier, des peintures aqueuses, du plastique, du ciment, de la céramique, de la détergence et des boues de forage.

Un objet supplémentaire de l'invention est un procédé de dispersion de matières minérales dans une formulation papetière, dans une peinture aqueuse, dans un ciment, dans une composition céramique, dans une composition détergente, dans une boue de forage. Ce procédé est alors caractérisé en ce qu'on utilise directement comme agent dispersant le polymère hydrosoluble selon l'invention.

Un autre objet de l'invention réside dans les formulations papetières, les peintures aqueuses, les compositions plastiques, les ciments, les compositions céramiques, les compositions détergentes, les compositions cosmétiques et les boues de forage obtenues à partir desdites dispersions et suspensions aqueuses de pigments et/ou de charges minérales précitées.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation directe du polymère selon l'invention comme agent dispersant dans les formulations papetières, les peintures aqueuses, les ciments, les compositions céramiques, les compositions détergentes, les compositions cosmétiques et les boues de forage.

Un dernier objet de l'invention réside dans les formulations papetières, les peintures aqueuses, les ciments, les compositions céramiques, les compositions détergentes, les compositions cosmétiques et les boues de forage ainsi obtenues.

Quel que soit leur mode d'obtention (en utilisant les dispersions et/ou les suspensions aqueuses de matières minérales réalisées avec ledit polymère et/ou ledit copolymère, ou par introduction directe dudit polymère et/ou dudit copolymère dans les formulations concernées) les formulations papetières, les peintures aqueuses, les compositions plastiques, les ciments, les compositions céramiques, les compositions détergentes, les compositions cosmétiques et les boues de forage, sont caractérisées en ce qu'elles contiennent de 0,01 % à 5 % en poids sec dudit polymère hydrosoluble.

30

La portée et l'intérêt de l'invention seront mieux perçus grâce aux exemples suivants qui ne sauraient être limitatifs.

EXEMPLE 1 :

Cet exemple illustre l'obtention de polymères hydrosolubles mis en œuvre selon l'invention.

5

Essai n° 1

Dans un réacteur en verre de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un système de chauffage de type bain d'huile, on introduit :

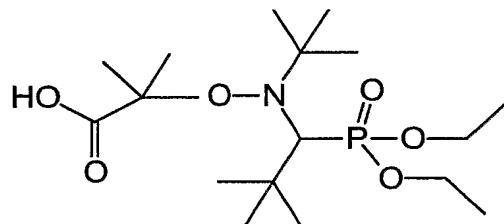
- 10,56 g d'acide méthacrylique

10 - 200 g d'eau

- 490 g d'une solution aqueuse à 50 % de concentration massique de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 5000.

Le milieu est chauffé jusqu'à 55°C et on introduit en une fois une solution constituée

15 de 25 g d'éthanol et de 2,92 g de l'alcoxyamine suivante :



20

On cuit alors 2 heures sous agitation à 60°C puis l'éthanol est distillé.

Le milieu est neutralisé jusqu'à pH 7 avec une solution de soude à 50 %.

On obtient une solution aqueuse limpide à 37 % de matière sèche d'un polymère

25 composé en poids de :

- 4,13 % d'acide méthacrylique,

- 95,87 % de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 5000

dont l'analyse GPC précédemment décrite nous indique une masse moléculaire

30 moyenne en poids Mw de 169000.

Essai n° 2

Dans un réacteur en verre de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un système de chauffage de type bain d'huile, on introduit :

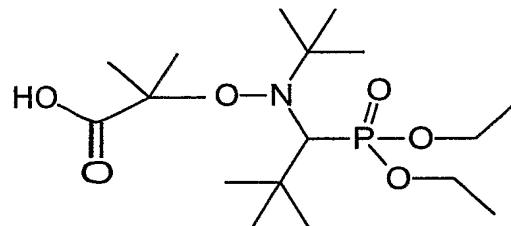
- 10,56 g d'acide méthacrylique,

5 - 200 g d'eau,

- 490 g d'une solution aqueuse à 50 % de concentration massique de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 5000.

Le milieu est chauffé jusqu'à 65°C et on introduit en une fois une solution constituée

10 de 25 g d'éthanol et de 2,92 g de l'alcoxyamine suivante :



On cuit alors 2 heures sous agitation à 70°C puis l'éthanol est distillé.

15 Le milieu est neutralisé jusqu'à pH 7 avec une solution de soude à 50 %.

On obtient une solution aqueuse limpide à 36 % de matière sèche d'un polymère composé en poids de :

20 - 4,13 % d'acide méthacrylique,

- 95,87 % de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 5000

dont l'analyse GPC précédemment décrite nous indique une masse moléculaire  
25 moyenne en poids Mw de 103000.

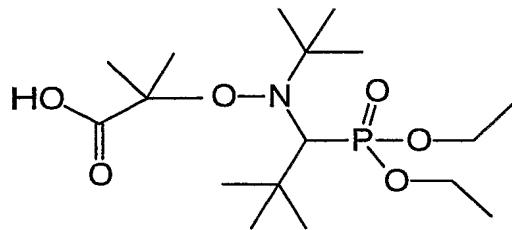
Essai n° 3

Dans un réacteur en verre de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un système de chauffage de type bain d'huile, on introduit :

30 - 16,9 g d'acide méthacrylique

- 200 g d'eau
- 490 g d'une solution aqueuse à 50 % de concentration massique de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 2000.

5 Le milieu est chauffé jusqu'à 65°C et on introduit en une fois une solution constituée de 25 g d'éthanol et de 2,92 g de l'alcoxyamine suivante :



10

On cuit alors 2 heures sous agitation à 70°C puis l'éthanol est distillé.

Le milieu est neutralisé jusqu'à pH 7 avec une solution de soude à 50 %.

15 On obtient une solution aqueuse limpide à 39 % de matière sèche d'un polymère composé en poids de :

- 6,45 % d'acide méthacrylique,
- 93,55 % de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 2000,

20 dont l'analyse GPC précédemment décrite nous indique une masse moléculaire moyenne en poids Mw de 85000.

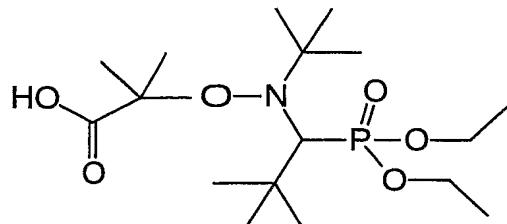
#### Essai n° 4

25 Dans un réacteur en verre de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un système de chauffage de type bain d'huile, on introduit :

- 10,56 g d'acide méthacrylique,
- 200 g d'eau,
- 490 g d'une solution aqueuse à 50 % de concentration massique de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 1100.

30

Le milieu est chauffé jusqu'à 65°C et on introduit en une fois une solution constituée de 25 g d'éthanol et de 2,92 g de l'alcox yamine suivante :



5

On cuit alors 2 heures sous agitation à 70°C puis l'éthanol est distillé.

Le milieu est neutralisé jusqu'à pH 7 avec une solution de soude à 50 %.

On obtient une solution aqueuse limpide à 40 % de matière sèche d'un polymère  
10 composé en poids de :

- 4,13 % d'acide méthacrylique,
- 95,87 % de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 1100

15

dont l'analyse GPC précédemment décrite nous indique une masse moléculaire moyenne en poids Mw de 129000.

#### EXEMPLE 2 :

20

Cet exemple illustre la mise en œuvre des polymères obtenus selon l'invention comme agent d'aide au broyage de matière minérale et plus particulièrement de carbonate de calcium. Cet exemple illustre également l'obtention de suspension aqueuse de carbonate de calcium selon l'invention.

25

Il est également à noter que ces suspensions de carbonate de calcium selon l'invention sont affinées, fortement concentrées en matière minérale et facilement manipulables par l'utilisateur final c'est-à-dire facilement utilisables aussi bien pour le couchage du papier que pour la charge de masse du papier.

30

Essai n° 5

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre 1,2 % en poids sec du polymère de l'essai n° 1, par rapport au poids sec de carbonate de calcium.

5   Essai n° 6

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre 1,2 % en poids sec du polymère de l'essai n° 2, par rapport au poids sec de carbonate de calcium.

Essai n° 7

10   Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre 1,2 % en poids sec du polymère de l'essai n° 3, par rapport au poids sec de carbonate de calcium.

Essai n° 8

15   Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre 1,2 % en poids sec du polymère de l'essai n° 4, par rapport au poids sec de carbonate de calcium.

Pour chaque essai, on a préparé une suspension aqueuse à partir de carbonate de calcium provenant du gisement d'Orgon (France), de diamètre moyen de l'ordre de 50 micromètres.

20

La suspension aqueuse a une concentration en matière sèche de 78 % en poids par rapport à la masse totale.

25

L'agent d'aide au broyage est introduit dans cette suspension selon les quantités indiquées, exprimées en pour cent en poids sec par rapport à la masse de carbonate de calcium sec à broyer.

30

La suspension circule dans un broyeur du type Dyno-Mill™ à cylindre fixe et impulsleur tournant, dont le corps broyant est constitué par des billes de corindon de diamètre compris dans l'intervalle 0,6 millimètre à 1,0 millimètre.

Le volume total occupé par le corps broyant est de 1 150 centimètres cubes tandis que sa masse est de 2 900 g.

La chambre de broyage a un volume de 1 400 centimètres cubes.

La vitesse circonférentielle du broyeur est de 10 mètres par seconde.

5 La suspension de carbonate de calcium est recyclée à raison de 18 litres par heure.

La sortie du broyeur Dyno-Mill™ est munie d'un séparateur de mailles 200 microns permettant de séparer la suspension résultant du broyage et le corps broyant.

10 La température lors de chaque essai de broyage est maintenue à 60°C environ.

A la fin du broyage ( $T_0$ ), on récupère dans un flacon un échantillon de la suspension pigmentaire. La granulométrie de cette suspension (% des particules inférieures à 1 micromètre) est mesurée à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100 de la société

15 Micromeritics.

La viscosité Brookfield™ de la suspension est mesurée à l'aide d'un viscosimètre Brookfield™ type RVT, à une température de 20°C et des vitesses de rotation de 10 tours par minute et 100 tours par minute avec le mobile adéquat.

20 Les résultats constituent les valeurs de viscosité à  $t = 0$ .

Après un temps de repos de 8 jours dans le flacon, le flacon est agité puis la viscosité de la suspension est mesurée par introduction dans le flacon du mobile adéquat du viscosimètre Brookfield™ type RVT, à une température de 20°C et des vitesses de 25 rotation de 10 tours par minute et 100 tours par minute.

Ces mesures de viscosité constituent les résultats de viscosité APAG à  $t = 8$  j après agitation.

30

Tous ces résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 1 suivant, qui de plus indiquent la consommation en pourcentage en poids d'agent d'aide au broyage utilisé pour obtenir la granulométrie indiquée.

TABLEAU 1

Essais N°	Granulométrie	Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=0		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=8 j après agitation	
		%<1 µm	µ <sub>10</sub>	µ <sub>100</sub>	µ <sub>10</sub>
5	58,8		3160	1220	5440
6	57,2		2680	1025	4060
7	56,8		3080	1020	2600
8	57,0		4480	1380	2940
					1000

5 La lecture des résultats du tableau 1 montre qu'il est possible d'utiliser les polymères selon l'invention comme agent d'aide au broyage de matières minérales en suspension aqueuse, et en particulier de carbonate de calcium naturel, tout comme il est possible d'obtenir des suspensions aqueuses de carbonate de calcium naturel contenant le polymère selon l'invention.

10

EXEMPLE 3 :

Cet exemple concerne la mise en évidence de l'utilisation des polymères selon l'invention comme agent dispersant du ciment. Cet exemple illustre également 15 l'obtention de suspension aqueuse de ciment selon l'invention.

Dans ce but pour chacun des essais de l'exemple, on verse dans un malaxeur à mortier (EN 196-1) en position marche, les différents constituants du mortier standard de volume réel constant égal à 1 m<sup>3</sup> pour 450 kg de ciment et de maniabilité constante 20 égale à 2 secondes mesurée au maniabilimètre à mortier de chantier PERRIER défini par la norme NF P 18452.

Pour ce faire, on pèse dans le bol du malaxeur :

25 - 450 g de ciment CCB 42.5R HES de Gaurain conforme à la norme NF P 15-301 ;

- la quantité d'eau nécessaire ;
  - et 0,5 % en poids sec, par rapport au poids de ciment, du dispersant à tester ;
- 5 - une quantité variable en grammes de sable normalisé de Leucate (EN 196-1). Cette quantité de sable étant ajoutée selon la norme EN 196-1 pendant 30 secondes et après 30 secondes d'agitation lente du mélange des constituants précédemment ajoutés.
- 10 Après la fin d'ajout de ces différents constituants, le malaxeur est maintenu à grande vitesse pendant 30 secondes puis ce dernier est stoppé pendant 90 secondes afin de pouvoir racler les parois du malaxeur.
- 15 Une fois terminé le raclage du mortier adhérent sur les parois, le malaxage est repris pendant 1 minute à vitesse rapide.

Le respect de ces temps nous permet d'obtenir un cycle de malaxage qui dure 4 minutes et est conforme à la norme EN 196-1.

20

Essai n° 9

Cet essai illustre le témoin et met en œuvre une formulation de ciment sans ajout d'additif.

25

Essai n° 10

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre un naphtalène sulfonate vendu par la société SCHEPPENS.

Essai n° 11

30 Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre le polymère de l'essai n° 1.

Essai n° 12

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre le polymère de l'essai n° 3.

Essai n° 13

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre le polymère de l'essai n° 4.

Essai n° 14

5 Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre le polymère de l'essai n° 2.

Les quantités des constituants étant ajustées pour chacun des mortiers des différents essais afin de travailler à volume réel constant ( $1 \text{ m}^3$  pour 450 kg de ciment) et maniabilité constante (2 secondes), le polymère mis en œuvre est d'autant plus efficace  
10 que la réduction d'eau est importante et l'ajout de sable plus important.

Les résultats obtenus pour les différents essais sont rassemblés dans le tableau 2 suivant.

**TABLEAU 2**

15

	Témoin	Art Antérieur	Invention	Invention	Invention	Invention
Essai n°	9	10	11	12	13	14
Ciment (g)	450	450	450	450	450	450
Sable (g)	1596	1610	1635	1620	1625	1620
Eau (g)	248	225	210	200	200	200

La lecture du tableau permet de distinguer l'amélioration apportée par l'utilisation des copolymères selon l'invention comme agent dispersant du ciment.

20 EXEMPLE 4 :

Cet exemple concerne l'utilisation des polymères selon l'invention dans le domaine de la céramique.

Dans ce but, on évalue l'efficacité dispersante des polymères selon l'invention contenus dans les suspensions aqueuses d'argile selon l'invention mises en œuvre dans le domaine de la céramique.

- 5 Pour ce faire et pour chacun des essais n° 16 à 19, on pèse, dans un bêcher en plastique de 500 millilitres muni d'une pâle d'agitation de 60 mm de diamètre, 250 grammes d'eau brute et 0,65 grammes de dispersant à tester.

Après la mise en agitation du mélange contenu dans le bêcher on verse en pluie  
10 217,3 g d'argile FUCHS-TON pour barbotine de façon à obtenir une concentration en matière sèche égale à 46,5 % et une teneur en dispersant à tester égale à 0,3 % en poids sec par rapport au poids sec d'argile.

Après 20 minutes d'agitation à une vitesse de 750 tours par minute, on mesure la  
15 viscosité de la barbotine par mesure de la viscosité Brookfield™ type RVT à 10 tours par minute et 100 tours par minute.

Les divers essais sont les suivants :

20

#### Essai n° 15

Cet essai est un témoin et ne met en œuvre aucun dispersant.

Les viscosités Brookfield™ obtenues sont égales à 6400 mPa.s à 10 t/min et  
25 870 mPa.s à 100 t/min.

#### Essai n° 16

Cet essai illustre l'utilisation de polymère selon l'invention et met en œuvre le polymère de l'essai n° 1.

30

Les viscosités Brookfield™ obtenues sont égales à 6000 mPa.s à 10 t/min et 800 mPa.s à 100 t/min.

#### Essai n° 17

Cet essai illustre l'utilisation de polymère selon l'invention et met en œuvre le polymère de l'essai n° 4.

Les viscosités Brookfield™ obtenues sont égales à 6000 mPa.s à 10 t/min et  
5 800 mPa.s à 100 t/min.

Essai n° 18

Cet essai illustre l'utilisation de polymère selon l'invention et met en œuvre le polymère de l'essai n° 2.

10

Les viscosités Brookfield™ obtenues sont égales à 6000 mPa.s à 10 t/min et  
800 mPa.s à 100 t/min.

Essai n° 19

15 Cet essai illustre l'utilisation de polymère selon l'invention et met en œuvre le polymère de l'essai n° 3.

Les viscosités Brookfield™ obtenues sont égales à 6000 mPa.s à 10 t/min et  
800 mPa.s à 100 t/min.

20

La lecture des résultats des différents essais montre que l'utilisation des polymères dans le domaine de la céramique est possible.

EXAMPLE 5 :

25

Cet exemple illustre l'obtention de polymères hydrosolubles mis en œuvre selon l'invention.

Essai n° 20

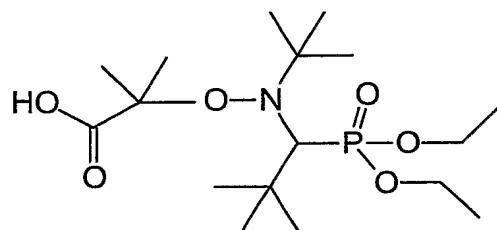
30 Dans un réacteur en verre de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un système de chauffage de type bain d'huile, on introduit :

- 13,03 g d'acide méthacrylique,

- 233 g d'eau,
  - 425,46 g d'une solution aqueuse à 50 % de concentration massique de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 2000,
  - 3,3 g de méthacrylate de butoxypoly(oxyéthylène oxypropylène) comportant 10 motifs d'oxyéthylène et 11 motifs d'oxypropylène.
- 5

Le milieu est chauffé jusqu'à 95°C et on introduit progressivement, sur une durée de 2 heures, une solution constituée de 8,8 g de l'alcoxyamine suivante, qui a été diluée dans 50 g d'eau et 2,2 g d'hydroxyde de sodium à 50 % :

10



On cuit alors 1 heure sous agitation à 95°C.

15 Le milieu est neutralisé jusqu'à pH 8 avec une solution de soude à 50 %.

On obtient une solution aqueuse limpide à 30,9 % de matière sèche d'un polymère composé en poids de :

- 5,7 % d'acide méthacrylique,
  - 92,8 % de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 2000,
  - 1,5 % de méthacrylate de butoxypoly(oxyéthylène oxypropylène) comportant 10 motifs d'oxyéthylène et 11 motifs d'oxypropylène,
- 25 dont l'analyse GPC précédemment décrite nous indique une masse moléculaire moyenne en poids Mw de 22870.

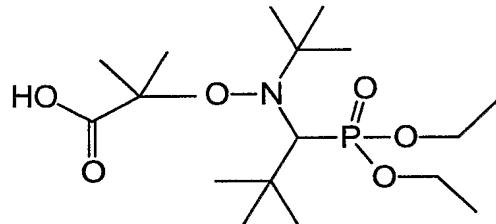
#### Essai n° 21

Dans un réacteur en verre de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un système de chauffage de type bain d'huile, on introduit :

30

- 206,3 g d'acide méthacrylique,
- 233 g d'eau,
- 22,4 g d'une solution aqueuse à 50 % de concentration massique de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 2000,
- 5 - 3,3 g de méthacrylate de butoxypoly(oxyéthylène oxypropylène) comportant 10 motifs d'oxyéthylène et 11 motifs d'oxypropylène.

Le milieu est chauffé jusqu'à 95°C et on introduit progressivement, sur une durée de 2 heures, une solution constituée de 8,8 g de l'alcoxyamine suivante, qui a été diluée  
10 dans 50 g d'eau et 2,2 g d'hydroxyde de sodium à 50 % :



15 On cuit alors 1 heure sous agitation à 95°C.

Le milieu est neutralisé jusqu'à pH 8 avec une solution de soude à 50 %.

On obtient une solution aqueuse limpide à 32,7 % de matière sèche d'un polymère composé en poids de :

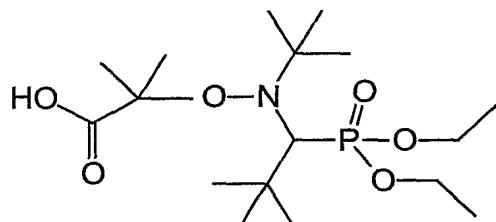
- 20 - 93,6 % d'acide méthacrylique,
  - 4,9 % de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 2000,
  - 1,5 % de méthacrylate de butoxypoly(oxyéthylène oxypropylène) comportant 10 motifs d'oxyéthylène et 11 motifs d'oxypropylène.
- 25 dont l'analyse GPC précédemment décrite nous indique une masse moléculaire moyenne en poids Mw de 39130.

#### Essai n° 22

Dans un réacteur en verre de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un système de  
30 chauffage de type bain d'huile, on introduit :

- 30,0 g d'acide méthacrylique,
- 233 g d'eau,
- 363,9 g d'une solution aqueuse à 50 % de concentration massique de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 2000,
- 5 - 3,3 g de méthacrylate de butoxypoly(oxyéthylène oxypropylène) comportant 10 motifs d'oxyéthylène et 11 motifs d'oxypropylène,
- 1,1 g de diméthacrylate d'éthylène glycol.

Le milieu est chauffé jusqu'à 95°C et on introduit progressivement, sur une durée de 2 heures, une solution constituée de 8,8 g de l'alcoxyamine suivante, qui a été diluée dans 50,7 g d'eau et 2,2 g d'hydroxyde de sodium à 50 % :



15 On cuit alors 1 heure sous agitation à 95°C.

Le milieu est neutralisé jusqu'à pH 8 avec une solution de soude à 50 %.

On obtient une solution aqueuse limpide à 32,1 % de matière sèche d'un polymère composé en poids de :

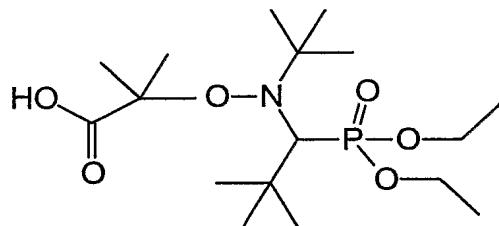
- 20 - 18,4 % d'acide méthacrylique,
- 79,6 % de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 2000,
- 1,5 % de méthacrylate de butoxypoly(oxyéthylène oxypropylène) comportant 10 motifs d'oxyéthylène et 11 motifs d'oxypropylène,
- 25 - 0,5 % de diméthacrylate d'éthylène glycol,

dont l'analyse GPC précédemment décrite nous indique une masse moléculaire moyenne en poids Mw de 40000.

30 Essai n° 23

Dans un réacteur en verre de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un système de chauffage de type bain d'huile, on introduit :

- 54,0 g d'acide méthacrylique,
  - 270 g d'eau,
- 5 - 655 g d'une solution aqueuse à 50 % de concentration massique de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 2000,
- 5,9 g de méthacrylate de butoxypoly(oxyéthylène oxypropylène) comportant 10 motifs d'oxyéthylène et 11 motifs d'oxypropylène.
- 10 Le milieu est chauffé jusqu'à 95°C et on introduit progressivement, sur une durée de 2 heures, une solution constituée de 3,96 g de l'alcoxyamine suivante, qui a été diluée dans 90,2 g d'eau et 1,02 g d'hydroxyde de sodium à 50 % :



15

On cuit alors 1 heure sous agitation à 95°C.

Le milieu est neutralisé jusqu'à pH 8 avec une solution de soude à 50 %.

- 20 On obtient une solution aqueuse limpide à 34,1 % de matière sèche d'un polymère composé en poids de :
- 18,5 % d'acide méthacrylique,
  - 80,0 % de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 2000,
- 25 - 1,5 % de méthacrylate de butoxypoly(oxyéthylène oxypropylène) comportant 10 motifs d'oxyéthylène et 11 motifs d'oxypropylène,

dont l'analyse GPC précédemment décrite nous indique une masse moléculaire moyenne en poids Mw de 162400.

30

Essai n° 24

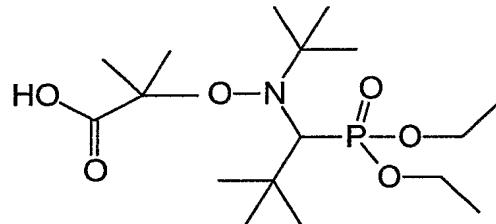
Dans un réacteur en verre de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un système de chauffage de type bain d'huile, on introduit :

- 54,0 g d'acide méthacrylique,
- 5 - 270 g d'eau,
- 655 g d'une solution aqueuse à 50 % de concentration massique de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 2000,
- 5,9 g de méthacrylate de butoxypoly(oxyéthylène oxypropylène) comportant 10 motifs d'oxyéthylène et 11 motifs d'oxypropylène.

10

Le milieu est chauffé jusqu'à 95°C et on introduit progressivement, sur une durée de 2 heures, une solution constituée de 7,90 g de l'alcoxyamine suivante, qui a été diluée dans 90,0 g d'eau et 2,03 g d'hydroxyde de sodium à 50 % :

15



On cuit alors 1 heure sous agitation à 95°C.

Le milieu est neutralisé jusqu'à pH 8 avec une solution de soude à 50 %.

20

On obtient une solution aqueuse limpide à 34,4 % de matière sèche d'un polymère composé en poids de :

- 18,5 % d'acide méthacrylique,
- 80,0 % de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 25 2000,
- 1,5 % de méthacrylate de butoxypoly(oxyéthylène oxypropylène) comportant 10 motifs d'oxyéthylène et 11 motifs d'oxypropylène,

dont l'analyse GPC précédemment décrite nous indique une masse moléculaire 30 moyenne en poids Mw de 66100.

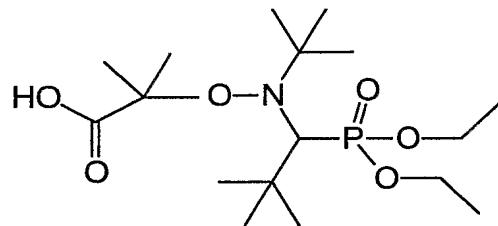
Essai n° 25

Dans un réacteur en verre de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un système de chauffage de type bain d'huile, on introduit :

- 54,0 g d'acide méthacrylique,
- 5 - 270 g d'eau,
- 655 g d'une solution aqueuse à 50 % de concentration massique de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 2000,
- 5,9 g de méthacrylate de butoxypoly(oxyéthylène oxypropylène) comportant 10 motifs d'oxyéthylène et 11 motifs d'oxypropylène.

10

Le milieu est chauffé jusqu'à 95°C et on introduit progressivement, sur une durée de 2 heures, une solution constituée de 15,86 g de l'alcoxyamine suivante, qui a été diluée dans 90,2 g d'eau et 4,03 g d'hydroxyde de sodium à 50 % :



15

On cuit alors 1 heure sous agitation à 95°C.

Le milieu est neutralisé jusqu'à pH 8 avec une solution de soude à 50 %.

20

On obtient une solution aqueuse limpide à 34,5 % de matière sèche d'un polymère composé en poids de :

- 18,5 % d'acide méthacrylique,
- 80,0 % de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 2000,
- 25 - 1,5 % de méthacrylate de butoxypoly(oxyéthylène oxypropylène) comportant 10 motifs d'oxyéthylène et 11 motifs d'oxypropylène,

dont l'analyse GPC précédemment décrite nous indique une masse moléculaire moyenne en poids Mw de 33300.

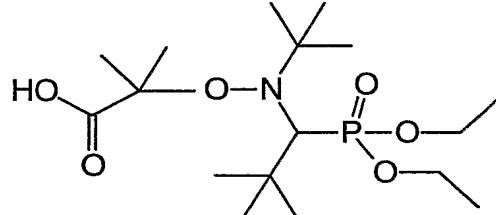
30

Essai n° 26

Dans un réacteur en verre de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un système de chauffage de type bain d'huile, on introduit :

- 42,0 g d'acide méthacrylique,
- 5 - 326 g d'eau,
- 509,5 g d'une solution aqueuse à 50 % de concentration massique de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 2000,
- 4,6 g de méthacrylate de butoxypoly(oxyéthylène oxypropylène) comportant 10 motifs d'oxyéthylène et 11 motifs d'oxypropylène,
- 10 - 1,5 g d'un monomère sililé de formule R – A – Si (OB)<sub>3</sub> où R désigne le groupe méthacrylate, A désigne le radical propyle et B désigne le radical méthyle.

Le milieu est chauffé jusqu'à 95°C et on introduit progressivement, sur une durée de 2 heures, une solution constituée de 12,4 g de l'alcoxyamine suivante, qui a été diluée 15 dans 71,0 g d'eau et 3,15 g d'hydroxyde de sodium à 50 % :



On cuit alors 1 heure sous agitation à 95°C.

- 20 Le milieu est neutralisé jusqu'à pH 8 avec une solution de soude à 50 %.

On obtient une solution aqueuse limpide à 30,6 % de matière sèche d'un polymère composé en poids de :

- 18,4 % d'acide méthacrylique,
- 25 - 79,6 % de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 2000,
- 1,5 % de méthacrylate de butoxypoly(oxyéthylène oxypropylène) comportant 10 motifs d'oxyéthylène et 11 motifs d'oxypropylène,
- 0,5 % d'un monomère sililé de formule R – A – Si (OB)<sub>3</sub> où R désigne le groupe méthacrylate, A désigne le radical propyle et B désigne le radical méthyle,

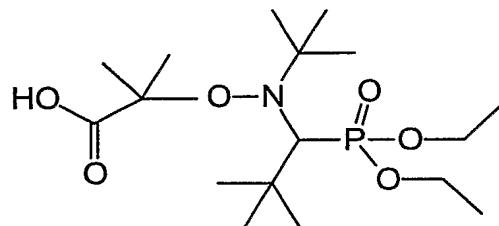
dont l'analyse GPC précédemment décrite nous indique une masse moléculaire moyenne en poids Mw de 32470.

Essai n° 27

5 Dans un réacteur en verre de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un système de chauffage de type bain d'huile, on introduit :

- 18,94 g d'acide méthacrylique,
- 175 g d'eau,
- 609,9 g d'une solution aqueuse à 50 % de concentration massique de méthacrylate 10 de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 5000,
- 4,9 g de méthacrylate de butoxypoly(oxyéthylène oxypropylène) comportant 10 motifs d'oxyéthylène et 11 motifs d'oxypropylène.

15 Le milieu est chauffé jusqu'à 95°C et on introduit progressivement, sur une durée de 2 heures, une solution constituée de 6,6 g de l'alcoxyamine suivante, qui a été diluée dans 75,0 g d'eau et 1,81 g d'hydroxyde de sodium à 50 % :



20

On cuit alors 1 heure sous agitation à 95°C.

Le milieu est neutralisé jusqu'à pH 8 avec une solution de soude à 50 %.

25 On obtient une solution aqueuse limpide à 36,4 % de matière sèche d'un polymère composé en poids de :

- 7,5 % d'acide méthacrylique,
- 91,0 % de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 5000,
- 1,5 % de méthacrylate de butoxypoly(oxyéthylène oxypropylène) comportant 10 motifs d'oxyéthylène et 11 motifs d'oxypropylène,

dont l'analyse GPC précédemment décrite nous indique une masse moléculaire moyenne en poids Mw de 53070.

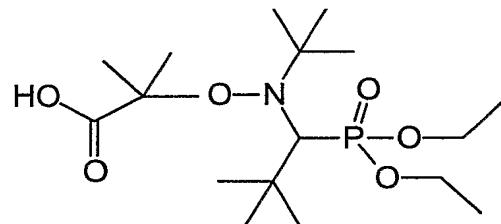
Essai n° 28

5 Dans un réacteur en verre de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un système de chauffage de type bain d'huile, on introduit :

- 20,66 g d'acide méthacrylique,
- 175 g d'eau,
- 609,9 g d'une solution aqueuse à 50 % de concentration massique de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 5000,
- 10 - 4,9 g de méthacrylate de butoxypoly(oxyéthylène oxypropylène) comportant 10 motifs d'oxyéthylène et 11 motifs d'oxypropylène.

Le milieu est chauffé jusqu'à 95°C et on introduit progressivement, sur une durée de 2

15 heures, une solution constituée de 6,6 g de l'alcoxyamine suivante, qui a été diluée dans 75,0 g d'eau et 1,81 g d'hydroxyde de sodium à 50 % :



20

On cuit alors 1 heure sous agitation à 95°C.

Le milieu est neutralisé jusqu'à pH 8 avec une solution de soude à 50 %.

On obtient une solution aqueuse limpide à 35,2 % de matière sèche d'un polymère

25 composé en poids de :

- 7,5 % d'acide méthacrylique,
- 91,0 % de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 5000,
- 1,5 % de méthacrylate de butoxypoly(oxyéthylène oxypropylène) comportant 10 motifs d'oxyéthylène et 11 motifs d'oxypropylène,

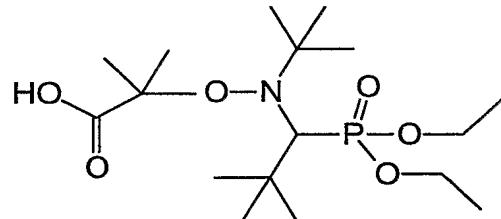
dont l'analyse GPC précédemment décrite nous indique une masse moléculaire moyenne en poids Mw de 51900.

Essai n° 29

5 Dans un réacteur en verre de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un système de chauffage de type bain d'huile, on introduit :

- 20,66 g d'acide méthacrylique,
- 270 g d'eau,
- 572,8 g d'une solution aqueuse à 50 % de concentration massique de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 2000,
- 10 - 5,9 g de méthacrylate de butoxypoly(oxyéthylène oxypropylène) comportant 10 motifs d'oxyéthylène et 11 motifs d'oxypropylène,
- 79,6 g de méthacrylate de tristyrylphénol avec 25 motifs d'oxyde d'éthylène.

15 Le milieu est chauffé jusqu'à 95°C et on introduit progressivement, sur une durée de 2 heures, une solution constituée de 15,87 g de l'alcoxyamine suivante, qui a été diluée dans 90,1 g d'eau et 50,0 g d'hydroxyde de sodium à 50 % :



20

On cuit alors 1 heure sous agitation à 95°C.

Le milieu est neutralisé jusqu'à pH 8 avec une solution de soude à 50 %.

25 On obtient une solution aqueuse limpide à 34,2 % de matière sèche d'un polymère composé en poids de :

- 18,5 % d'acide méthacrylique,
- 70,0 % de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 2000,

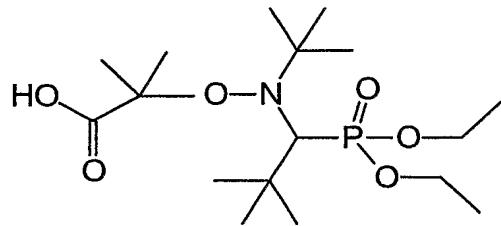
- 1,5 % de méthacrylate de butoxypoly(oxyéthylène oxypropylène) comportant 10 motifs d'oxyéthylène et 11 motifs d'oxypropylène,
  - 10 % de méthacrylate de tristyrylphénol avec 25 motifs d'oxyde d'éthylène,
- 5 dont l'analyse GPC précédemment décrite nous indique une masse moléculaire moyenne en poids Mw de 52700.

Essai n° 30

Dans un réacteur en verre de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un système de chauffage de type bain d'huile, on introduit :

- 16,65 g d'acide méthacrylique,
- 270 g d'eau,
- 572,8 g d'une solution aqueuse à 50 % de concentration massique de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 2000,
- 15 - 5,9 g de méthacrylate de butoxypoly(oxyéthylène oxypropylène) comportant 10 motifs d'oxyéthylène et 11 motifs d'oxypropylène,
- 79,6 g de méthacrylate de nonylphénol avec 50 motifs d'oxyde d'éthylène.

Le milieu est chauffé jusqu'à 95°C et on introduit progressivement, sur une durée de 20 heures, une solution constituée de 15,9 g de l'alcoxyamine suivante, qui a été diluée dans 90,0 g d'eau et 4,05 g d'hydroxyde de sodium à 50 % :



25

On cuit alors 1 heure sous agitation à 95°C.

Le milieu est neutralisé jusqu'à pH 8 avec une solution de soude à 50 %.

30 On obtient une solution aqueuse limpide à 34,0 % de matière sèche d'un polymère composé en poids de :

- 18,5 % d'acide méthacrylique,
- 70,0 % de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 2000,
- 1,5 % de méthacrylate de butoxypoly(oxyéthylène oxypropylène) comportant 10 motifs d'oxyéthylène et 11 motifs d'oxypropylène,
- 5 10 % de méthacrylate de nonylphénol avec 50 motifs d'oxyde d'éthylène,

dont l'analyse GPC précédemment décrite nous indique une masse moléculaire moyenne en poids Mw de 52700.

10

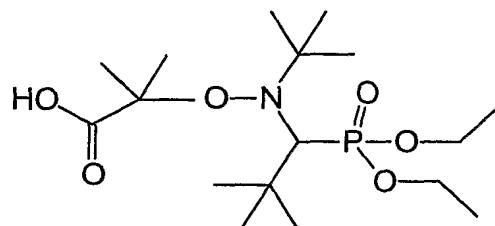
#### Essai n° 31

Dans un réacteur en verre de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un système de chauffage de type bain d'huile, on introduit :

- 54,0 g d'acide méthacrylique,
- 15 270 g d'eau,
- 246,8 g de méthacrylate d'uréthane, produit de la réaction du méthacrylate d'éthylène glycol et du toluène diisocyanate et du méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire moyenne en poids Mw égale à 5000,
- 17,2 g de méthacrylate d'éthyle.

20

Le milieu est chauffé jusqu'à 95°C et on introduit progressivement, sur une durée de 2 heures, une solution constituée de 5,57 g de l'alcoxyamine suivante, qui a été diluée dans 90,0 g d'eau et 1,4 g d'hydroxyde de sodium à 50 % :



25

On cuit alors 1 heure sous agitation à 95°C.

Le milieu est neutralisé jusqu'à pH 8 avec une solution de soude à 50 %.

30

On obtient une solution aqueuse limpide à 41,1 % de matière sèche d'un polymère composé en poids de :

- 17,0 % d'acide méthacrylique,
- 77,6 % de méthacrylate d'uréthane, produit de la réaction du méthacrylate 5 d'éthylène glycol et du toluène diisocyanate et du méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire moyenne en poids Mw égale à 5000,
- 5,4 % de méthacrylate d'éthyle,

dont l'analyse GPC précédemment décrite nous indique une masse moléculaire

10 moyenne en poids Mw de 105 730.

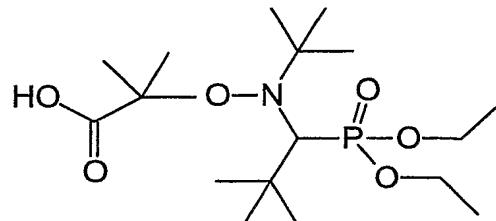
#### Essai n° 32

Dans un réacteur en verre de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un système de chauffage de type bain d'huile, on introduit :

- 15 - 54,0 g d'acide méthacrylique,
- 270 g d'eau,
- 655 g d'une solution aqueuse à 50 % de concentration massique de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 2000,
- 5,9 g de méthacrylate de butoxypoly(oxyéthylène oxypropylène) comportant 10 20 motifs d'oxyéthylène et 11 motifs d'oxypropylène.

Le milieu est chauffé jusqu'à 95°C et on introduit progressivement, sur une durée de 2 heures, une solution constituée de 15,86 g de l'alcoxyamine suivante, qui a été diluée dans 90,0 g d'eau et 4,0 g d'hydroxyde de sodium à 50 % :

25



On cuit alors 1 heure sous agitation à 95°C.

30 Le milieu est neutralisé jusqu'à pH 8 avec une solution de soude à 50 %.

On obtient une solution aqueuse limpide à 34,6 % de matière sèche d'un polymère composé en poids de :

- 18,5 % d'acide méthacrylique,
- 80,0 % de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 5 2000,
- 1,5 % de méthacrylate de butoxypoly(oxyéthylène oxypropylène) comportant 10 motifs d'oxyéthylène et 11 motifs d'oxypropylène,

10 dont l'analyse GPC précédemment décrite nous indique une masse moléculaire moyenne en poids Mw de 27 630.

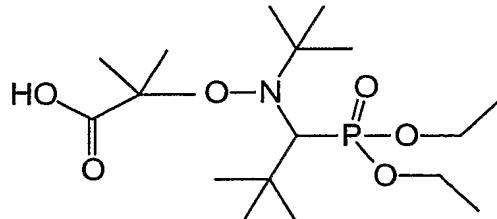
### Essai n° 33

Dans un réacteur en verre de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un système de chauffage de type bain d'huile, on introduit :

- 15 - 11,9 g d'acide méthacrylique,
- 270 g d'eau,
- 736,4 g d'une solution aqueuse à 50 % de concentration massique de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 2000,
- 5,9 g de méthacrylate de butoxypoly(oxyéthylène oxypropylène) comportant 10 20 motifs d'oxyéthylène et 11 motifs d'oxypropylène.

Le milieu est chauffé jusqu'à 95°C et on introduit progressivement, sur une durée de 2 heures, une solution constituée de 15,86 g de l'alcoxyamine suivante, qui a été diluée dans 90,0 g d'eau et 4,28 g d'hydroxyde de sodium à 50 % :

25



On cuit alors 1 heure sous agitation à 95°C.

30 Le milieu est neutralisé jusqu'à pH 8 avec une solution de soude à 50 %.

On obtient une solution aqueuse limpide à 33,7 % de matière sèche d'un polymère composé en poids de :

- 8,5 % d'acide méthacrylique,
- 90,0 % de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 5 2000,
- 1,5 % de méthacrylate de butoxypoly(oxyéthylène oxypropylène) comportant 10 motifs d'oxyéthylène et 11 motifs d'oxypropylène,

dont l'analyse GPC précédemment décrite nous indique une masse moléculaire 10 moyenne en poids Mw de 25 830.

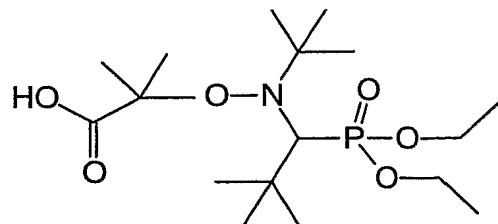
#### Essai n° 34

Dans un réacteur en verre de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un système de chauffage de type bain d'huile, on introduit :

- 15 - 96,35 g d'acide méthacrylique,
- 270 g d'eau,
- 572,8 g d'une solution aqueuse à 50 % de concentration massique de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 2000,
- 5,9 g de méthacrylate de butoxypoly(oxyéthylène oxypropylène) comportant 10 20 motifs d'oxyéthylène et 11 motifs d'oxypropylène.

Le milieu est chauffé jusqu'à 95°C et on introduit progressivement, sur une durée de 2 heures, une solution constituée de 15,86 g de l'alcoxyamine suivante, qui a été diluée dans 90,0 g d'eau et 4,08 g d'hydroxyde de sodium à 50 % :

25



On cuit alors 1 heure sous agitation à 95°C.

30 Le milieu est neutralisé jusqu'à pH 8 avec une solution de soude à 50 %.

On obtient une solution aqueuse limpide à 35,4 % de matière sèche d'un polymère composé en poids de :

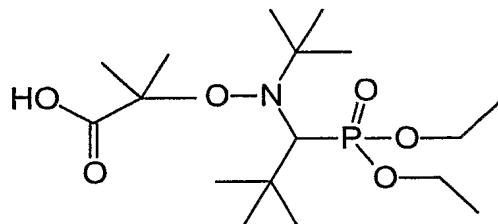
- 28,5 % d'acide méthacrylique,
- 70,0 % de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire  
5 2000,
- 1,5 % de méthacrylate de butoxypoly(oxyéthylène oxypropylène) comportant 10 motifs d'oxyéthylène et 11 motifs d'oxypropylène,

dont l'analyse GPC précédemment décrite nous indique une masse moléculaire  
10 moyenne en poids Mw de 24 950.

#### Essai n° 35

Dans un réacteur en verre de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un système de chauffage de type bain d'huile, on introduit :

- 15 - 316,7 g d'acide méthacrylique,
  - 216 g d'eau,
  - 4,72 g de méthacrylate de butoxypoly(oxyéthylène oxypropylène) comportant 10 motifs d'oxyéthylène et 11 motifs d'oxypropylène.
- 20 Le milieu est chauffé jusqu'à 95°C et on introduit progressivement, sur une durée de 2 heures, une solution constituée de 12,69 g de l'alcoxyamine suivante, qui a été diluée dans 72,0 g d'eau et 3,3 g d'hydroxyde de sodium à 50 % :



25

On cuit alors 1 heure sous agitation à 95°C.

Le milieu est neutralisé jusqu'à pH 8 avec une solution de soude à 50 %.

30

On obtient une solution aqueuse limpide à 33,3 % de matière sèche d'un polymère composé en poids de :

- 98,5 % d'acide méthacrylique,
- 1,5 % de méthacrylate de butoxypoly(oxyéthylène oxypropylène) comportant 10 motifs d'oxyéthylène et 11 motifs d'oxypropylène,

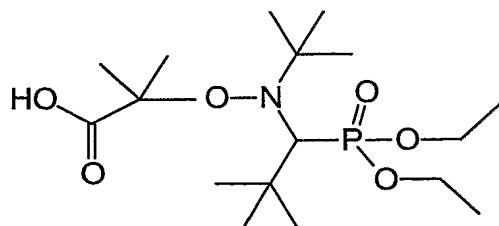
dont l'analyse GPC précédemment décrite nous indique une masse moléculaire moyenne en poids Mw de 22 400.

10 Essai n° 36

Dans un réacteur en verre de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un système de chauffage de type bain d'huile, on introduit :

- 163,0 g d'acide méthacrylique,
- 198,5 g de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 2000,
- 270 g d'eau,
- 5,9 g de méthacrylate de butoxypoly(oxyéthylène oxypropylène) comportant 10 motifs d'oxyéthylène et 11 motifs d'oxypropylène.

20 Le milieu est chauffé jusqu'à 95°C et on introduit progressivement, sur une durée de 2 heures, une solution constituée de 15,86 g de l'alcoxyamine suivante, qui a été diluée dans 90,0 g d'eau et 4,05 g d'hydroxyde de sodium à 50 % :



25

On cuit alors 1 heure sous agitation à 95°C.

Le milieu est neutralisé jusqu'à pH 8 avec une solution de soude à 50 %.

30

On obtient une solution aqueuse limpide à 38,1 % de matière sèche d'un polymère composé en poids de :

- 49,0 % d'acide méthacrylique,
- 49,5 % de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 5 2000,
- 1,5 % de méthacrylate de butoxypoly(oxyéthylène oxypropylène) comportant 10 motifs d'oxyéthylène et 11 motifs d'oxypropylène,

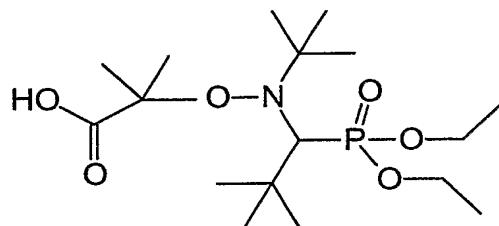
dont l'analyse GPC précédemment décrite nous indique une masse moléculaire 10 moyenne en poids Mw de 25 430.

#### Essai n° 37

Dans un réacteur en verre de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un système de chauffage de type bain d'huile, on introduit :

- 15 - 358,2 g d'acide méthacrylique,
- 39,8 g de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol,
- 270 g d'eau.

Le milieu est chauffé jusqu'à 95°C et on introduit progressivement, sur une durée de 2 20 heures, une solution constituée de 16,0g de l'alcoxyamine suivante, qui a été diluée dans 90,0 g d'eau et 4,0 g d'hydroxyde de sodium à 50 % :



25

On cuit alors 1 heure sous agitation à 95°C.

Le milieu est neutralisé jusqu'à pH 8 avec une solution de soude à 50 %.

On obtient une solution aqueuse limpide à 34,6 % de matière sèche d'un polymère 30 composé en poids de :

- 90,0 % d'acide méthacrylique,
- 10,0 % de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol,

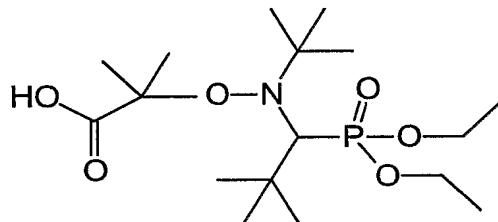
5 dont l'analyse GPC précédemment décrite nous indique une masse moléculaire moyenne en poids Mw de 25 400.

#### Essai n° 38

Dans un réacteur en verre de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un système de chauffage de type bain d'huile, on introduit :

- 10 - 318,4 g d'acide méthacrylique,
- 79,6 g d'acrylamide,
  - 270 g d'eau.

15 Le milieu est chauffé jusqu'à 95°C et on introduit progressivement, sur une durée de 2 heures, une solution constituée de 16,0 g de l'alcoxyamine suivante, qui a été diluée dans 90,0 g d'eau et 4,0 g d'hydroxyde de sodium à 50 % :



20

On cuit alors 1 heure sous agitation à 95°C.

Le milieu est neutralisé jusqu'à pH 8 avec une solution de soude à 50 %.

25 On obtient une solution aqueuse limpide à 39,1 % de matière sèche d'un polymère composé en poids de :

- 80,0 % d'acide méthacrylique,
- 20,0 % d'acrylamide,

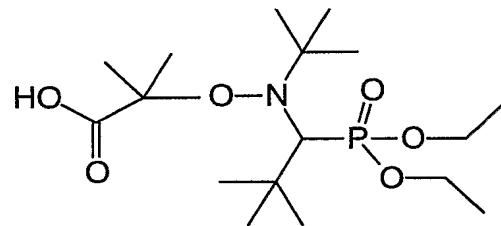
30 dont l'analyse GPC précédemment décrite nous indique une masse moléculaire moyenne en poids Mw de 25 200.

Essai n° 39

Dans un réacteur en verre de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un système de chauffage de type bain d'huile, on introduit :

- 318,4 g d'acide méthacrylique,
- 5 - 79,6 g d'acide itaconique,
- 250 g d'eau.

Le milieu est chauffé jusqu'à 95°C et on introduit progressivement, sur une durée de 2 heures, une solution constituée de 16,0 g de l'alcoxyamine suivante, qui a été diluée 10 dans 90,0 g d'eau et 4,0 g d'hydroxyde de sodium à 50 % :



15 On cuit alors 1 heure sous agitation à 95°C.

Le milieu est neutralisé jusqu'à pH 8 avec une solution de soude à 50 %.

On obtient une solution aqueuse limpide à 37,3% de matière sèche d'un polymère composé en poids de :

- 20 - 80,0 % d'acide méthacrylique,
- 20,0 % d'acide itaconique,

dont l'analyse GPC précédemment décrite nous indique une masse moléculaire moyenne en poids Mw de 26 000.

25

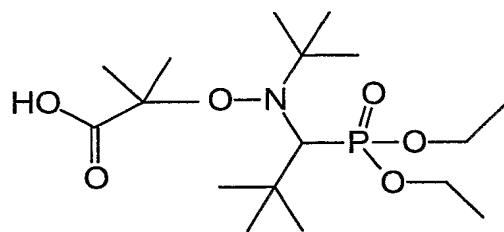
Essai n° 40

Dans un réacteur en verre de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un système de chauffage de type bain d'huile, on introduit :

- 318,4 g d'acide méthacrylique,
- 30 - 79,6 g d'acide acrylamidométhylpropanesulfonique,

- 250 g d'eau.

Le milieu est chauffé jusqu'à 95°C et on introduit progressivement, sur une durée de 2 heures, une solution constituée de 16,0 g de l'alcoxyamine suivante, qui a été diluée  
5 dans 90,0 g d'eau et 4,0 g d'hydroxyde de sodium à 50 % :



10

On cuit alors 1 heure sous agitation à 95°C.

Le milieu est neutralisé jusqu'à pH 8 avec une solution de soude à 50 %.

15 On obtient une solution aqueuse limpide à 37,3% de matière sèche d'un polymère composé en poids de :

- 80,0 % d'acide méthacrylique,
- 20,0 % d'acide acrylamidométhylpropanesulfonique,

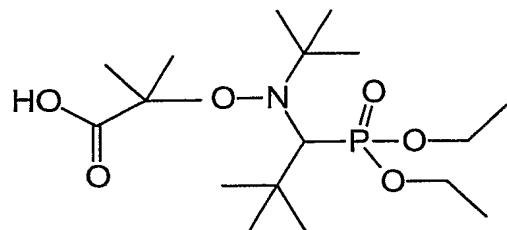
20 dont l'analyse GPC précédemment décrite nous indique une masse moléculaire moyenne en poids Mw de 26 000.

#### Essai n° 41

Dans un réacteur en verre de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un système de  
25 chauffage de type bain d'huile, on introduit :

- 318,5 g de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium.

Le milieu est chauffé jusqu'à 95°C et on introduit progressivement, sur une durée de 2 heures, une solution constituée de 12,7 g de l'alcoxyamine suivante, qui a été diluée  
30 dans 72,0 g d'eau et 3,4 g d'hydroxyde de sodium à 50 % :



5 On cuit alors 1 heure sous agitation à 95°C.

Le milieu est neutralisé jusqu'à pH 8 avec une solution de soude à 50 %.

On obtient une solution aqueuse limpide à 37,3% de matière sèche d'un homopolymère du chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium, dont  
10 l'analyse GPC précédemment décrite nous indique une masse moléculaire moyenne en poids Mw de 26 000.

EXAMPLE 6 :

15 Cet exemple concerne l'utilisation d'agents d'aide au broyage selon l'invention pour le broyage d'un carbonate de calcium qui est de la craie, les suspensions aqueuses selon l'invention ainsi obtenues, leur utilisation selon l'invention dans la fabrication de compositions céramiques, et enfin les compositions céramiques obtenues selon l'invention.

20

Dans un premier temps, on commence par réaliser le broyage de la charge minérale, selon la procédure suivante.

Dans un mélangeur planétaire dont la vitesse de rotation est au moins égale à 20 000 tours / minute, on introduit 300 grammes de corps broyant qui sont des billes d'oxyde 25 d'aluminium, 200 grammes de carbonate de calcium qui est de la craie, 117 grammes d'eau et 1,6 grammes de polymère à tester. D'autre part, ce carbonate de calcium est initialement filtré à travers un tamis dont la maille est égale à 45 µm ; on détermine ainsi le pourcentage en poids de particules dont la taille est supérieure à 45 µm : cette valeur est égale à 95 %.

30 Le mélange est broyé pendant 10 minutes à 20 000 tours / minute.

Pour chaque polymère à tester, on réalise deux suspensions identiques selon la méthode précédemment décrite.

La première d'entre elles est rincée, séchée puis filtrée à travers le même tamis que celui utilisé précédemment.

- 5 L'autre servira par la suite à formuler des compositions céramiques.

#### Essai n° 42

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre le polymère décrit dans l'essai n° 26 : on réalise selon la méthode précédemment décrite deux suspensions aqueuses de craie.

- 10 Dans la première, une fois rincée et séchée, le pourcentage en poids de particules dont la taille est supérieure à 45 µm est de 5,21 %.

#### Essai n° 43

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre le polymère décrit dans l'essai n° 26.

- 15 Dans la première, une fois rincée et séchée, le pourcentage en poids de particules dont la taille est supérieure à 45 µm est de 5,21 %.

Ces résultats démontrent que les polymères peuvent être utilisés selon l'invention comme agents d'aide au broyage de la craie.

20

Dans un deuxième temps, on réalise des compositions céramiques à partir des suspensions aqueuses de matière minérale broyée, mais non rincées et séchées, obtenues lors des essais n° 42 et n° 43.

- 25 Pour ce faire, on pèse dans un bêcher en plastique de 500 millilitres muni d'une pâle d'agitation de 60 mm de diamètre, 162 grammes d'eau brute et, après la mise en agitation à une vitesse de 1300 tours par minute, on verse la suspension de matière minérale à tester.

- 30 Après 20 minutes d'agitation à une vitesse de 1300 tours par minute, on mesure la viscosité de la barbotine obtenue par détermination de la viscosité Brookfield™ type RVT à 10 tours par minute selon la méthode précédemment décrite dans la présente demande.

Essai n° 44

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre la suspension aqueuse, non rincée et séchée, décrite dans l'essai n° 42.

La viscosité Brookfield™ type RVT à 10 tours par minute mesurée pour la barbotine 5 obtenue est alors égale à 21 200 mPa.s.

Essai n° 45

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre la suspension aqueuse, non rincée et séchée, décrite dans l'essai n° 43.

10 La viscosité Brookfield™ type RVT à 10 tours par minute mesurée pour la barbotine obtenue est alors égale à 7 900 mPa.s.

Les valeurs des viscosités obtenues au cours des essais n° 44 et n° 45 démontrent que 15 l'utilisation des suspensions aqueuses de matières minérales selon l'invention, obtenues par utilisation des agents de broyage selon l'invention, est possible dans le domaine de la céramique.

EXAMPLE 7 :

20 Cet exemple illustre l'utilisation directe d'agents dispersants selon l'invention dans une boue de forage, et la boue de forage selon l'invention ainsi obtenue.

Pour les essais n° 46 et n° 47 on réalise des boues de forage selon la procédure suivante, la composition desdites boues étant donnée dans le tableau 3.

25 On prépare la boue en introduisant dans un bol d'Hamilton Beach™ commercialisé par la société du même nom :

- 375,9 g d'eau de mer synthétique (eau désionisée additionnée de 44,05 g/l de NaCl, 0,67 g/l de KCl, 1,36 g/l de CaCl<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O, 4,66 g/l de MgCl<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O, 6,29 g/l de MgSO<sub>4</sub>, 7H<sub>2</sub>O, 0,18 g/l de NaHCO<sub>3</sub>),
- 17,655g (soit 48,77 g/l) de Zéogel™ qui est une argile commercialisée par la société BAROID™ tout en maintenant l'agitation en position "low" pendant 10 minutes,

- 10,088 g d'Aquagel™ qui est une argile commercialisée par la société BAROID™ tout en maintenant l'agitation en position "low" pendant 10 minutes,
  - 277,5 g de sulfate de baryum tout en maintenant l'agitation pendant 15 minutes,
  - 5,35 g de Thermacheck™ qui est un réducteur de filtrat commercialisé par la société BAROID™, tout en maintenant l'agitation pendant 15 minutes,
- 5 puis le pH est ajusté à 10,5 à l'aide d'hydroxyde de sodium.
- 10 686,5 g de boue sont ensuite prélevés dans le bol et, on introduit alors éventuellement 5,0 grammes de polymère à tester. Le pH est maintenu à 10,5 par ajout d'hydroxyde de sodium.

15 On effectue ensuite des mesures de viscosité avec un viscosimètre Fann™ commercialisé par la société du même nom.

On réalise alors une lecture des viscosités à 600, 200, 100, 6, et 3 tours/minutes.

20 On calcule alors :

- 20 - La viscosité apparente (Va) :

$$25 \quad Va \text{ (mPa.s)} = \frac{\text{lecture à 600 tours/minute}}{2}$$

- 30 - La viscosité plastique (Vp) :

$$30 \quad Vp \text{ (mPa.s)} = \text{lecture à 600 tours/minute} - \text{lecture à 300 tours/minute}$$

- 35 - La limite d'écoulement :

$$Yv = 2 \times (Va - Vp)$$

35

Les résultats correspondants sont indiqués dans le tableau 3.

Essai n° 46

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre la boue de forage précédemment décrite, sans ajout de polymère.

5    Essai n° 47

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre selon l'invention le polymère décrit dans l'essai n° 26.

**TABLEAU 3**

10

		<b>Essai n° 46</b>	<b>Essai n° 47</b>
<b>Composition</b>	Eau de mer	375,9 ml	375,9 ml
	Zéogel™	17,655 g	17,655 g
	Aquagel™	10,088 g	10,088 g
	Sulfate de Baryum	277,5 g	277,5 g
	Therma Check™	5,35 g	5,35 g
	Polymère selon l'essai n°26	0 g	5,00 g
<b>Mesures Rhéologiques</b>	Lecture à 300 t/mn	114	81
	Lecture à 200 t/mn	97	73
	Lecture à 6 t/mn	48	45
	Lecture à 3 t/mn	46	44
	Vp	40	25
	Yv	74	56

15    Les valeurs de la viscosité apparente et de la limite d'écoulement dans le tableau 3 démontrent que l'utilisation des agents dispersants selon l'invention est possible dans des boues de forage.

EXEMPLE 8 :

Cet exemple illustre l'utilisation directe d'agents dispersants selon l'invention dans des formulations détergentes de crèmes à récurer, et lesdites crèmes obtenues selon  
5 l'invention.

Pour les essais n° 48 à n° 51, on prépare des crèmes à récurer en introduisant dans un broyeur planétaire à vitesse de rotation au moins égale à 20 000 tours par minute une charge minérale qui est du carbonate de calcium commercialisé par la société OMYA™ sous le nom de Omyacarb™ 30 AV, de l'eau, un tensio actif qui est l'Ethyilan™ 1005 commercialisé par la société AKZO NOBEL™, et l'agent dispersant à tester. Les quantités correspondantes sont indiquées dans le tableau 4.

On ajoute alors de l'hydroxyde de sodium de manière à obtenir un pH égal à 8.

15 Ces produits sont mélangés pendant 5 minutes dans le broyeur planétaire à une vitesse de 20 000 tours / minute.

On détermine alors pour les compositions obtenues la viscosité Brookfield™ type RVT à 20 tours par minute selon la méthode précédemment décrite dans la présente demande.  
20

Essai n° 48

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre le polymère selon l'essai n° 24.

25

Essai n° 49

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre le polymère selon l'essai n° 25.

Essai n° 50

30 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre le polymère selon l'essai n° 28.

Essai n° 51

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre le polymère selon l'essai n° 29.

La composition des formulations récurrentes et les valeurs des viscosités Brookfield™ type RVT à 20 tours par minute obtenues pour les essais n° 41 à n° 44 sont indiquées dans le tableau 4.

5

**TABLEAU 4**

		<b>Essai n° 48</b>	<b>Essai n° 49</b>	<b>Essai n° 50</b>	<b>Essai n° 51</b>
<b>Composition</b> <i>(quantités en g)</i>	Omyacarb™ 30 AV	80	80	52	52
	eau	111	111	139	139
	Ethylan™ 1005	6	2	6	2
	Agent dispersant selon l'invention	1,38	1,85	2,83	2,89
<b>Viscosité Brookfield™ type RVT à 20 tours par minute</b>		2075	2250	2400	3050

Les valeurs des viscosités Brookfield™ type RVT à 20 tours par minute démontrent que les agents dispersants selon l'invention peuvent être utilisés directement dans des 10 crèmes récurrentes du domaine de la détergence.

**EXEMPLE 9 :**

15 Cet exemple illustre l'utilisation de suspensions aqueuses de matières minérales broyées selon l'invention, dans des formulations détergentes de crèmes à récurer, et lesdites crèmes obtenues selon l'invention.

Pour les essais n° 52 à n° 55, on prépare des crèmes à récurer en introduisant dans un 20 broyeur planétaire à vitesse de rotation au moins égale à 20 000 tours /minute une suspension aqueuse de matière minérale selon l'invention qui a été obtenue par broyage de carbonate de calcium avec un agent dispersant selon l'invention, de l'eau,

un tensio actif qui est l'Ethylen<sup>TM</sup> 1005 commercialisé par la société AKZO NOBEL<sup>TM</sup>, et l'agent dispersant à tester.

On ajoute alors de l'hydroxyde de sodium de manière à obtenir un pH égal à 8.

5

Ces produits sont mélangés pendant 5 minutes dans le broyeur planétaire à une vitesse de 20 000 tours / minute.

On détermine alors pour les compositions obtenues la viscosité Brookfield<sup>TM</sup> type RVT à 20 tours par minute selon la méthode précédemment décrite dans la présente demande.

#### Essai n° 52

15 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre la suspension aqueuse de carbonate de calcium broyé selon l'essai n° 5.

#### Essai n° 53

20 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre la suspension aqueuse de carbonate de calcium broyé selon l'essai n° 6.

#### Essai n° 54

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre la suspension aqueuse de carbonate de calcium broyé selon l'essai n° 7.

25

#### Essai n° 55

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre la suspension aqueuse de carbonate de calcium broyé selon l'essai n° 8.

30

La composition des formulations récurrentes et les valeurs des viscosités Brookfield<sup>TM</sup> type RVT à 20 tours par minute obtenues pour les essais n° 52 à n° 55 sont indiquées dans le tableau 5.

TABLEAU 5

		Essai n° 52	Essai n° 53	Essai n° 54	Essai n° 55
<b>Composition (quantités en g)</b>	Suspension aqueuse selon l'invention	80	80	52	52
	Eau	111	111	139	139
	Ethylan™ 1005	6	2	6	2
<b>Viscosité Brookfield™ type RVT à 20 tours par minute</b>		2125	2350	2500	2850

Les valeurs des viscosités Brookfield™ type RVT à 20 tours par minute démontrent  
5 que les suspensions aqueuses de carbonate de calcium broyées selon l'invention,  
peuvent être utilisées dans des crèmes récurrentes du domaine de la détergence.

#### EXEMPLE 10 :

10

Cet exemple illustre l'utilisation d'agents dispersants selon l'invention, pour disperser des matières minérales dans l'eau, ainsi que les dispersions aqueuses de matières minérales obtenues selon l'invention.

15

Pour ce faire, on introduit dans un bécher de 1 litre 321 grammes d'eau, 0,2 gramme d'un agent anti-mousse commercialisé par la société BYK™ sous le nom Byk™ 034, 1000 grammes de dioxyde de titane commercialisé par la société TIOXIDE™ sous le nom RHD2, et une quantité donnée de produit à tester.

20

Le mélange est soumis à une agitation constante par l'intermédiaire d'une turbine crantée de diamètre 70 mm, à la vitesse de 1000 tours / minute, pendant 20 minutes. On effectue alors une première mesure de viscosité Brookfield™ à 10 tours / minute. On procède ensuite à des ajouts successifs de produit à tester, en agitant alors pendant 5 minutes à la vitesse de 1000 tours / minute et en effectuant après une nouvelle mesure

de viscosité Brookfield™ à 10 tours / minute (selon la méthode et avec le dispositif précédemment décrits dans le présent document).

Pour les essais n° 56 à n° 59 qui mettent en œuvre des agents dispersants selon 5 l'invention, les valeurs des viscosités Brookfield™ (en mPa.s) obtenues sont répertoriées dans le tableau 6, en fonction du pourcentage en poids sec d'agent dispersant testé par rapport au poids sec de matière minérale.

Essai n° 56

10 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre l'agent dispersant selon l'invention tel que décrit dans l'essai n° 26.

Essai n° 57

15 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre l'agent dispersant selon l'invention tel que décrit dans l'essai n° 21.

Essai n° 58

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre l'agent dispersant selon l'invention tel que décrit dans l'essai n° 34.

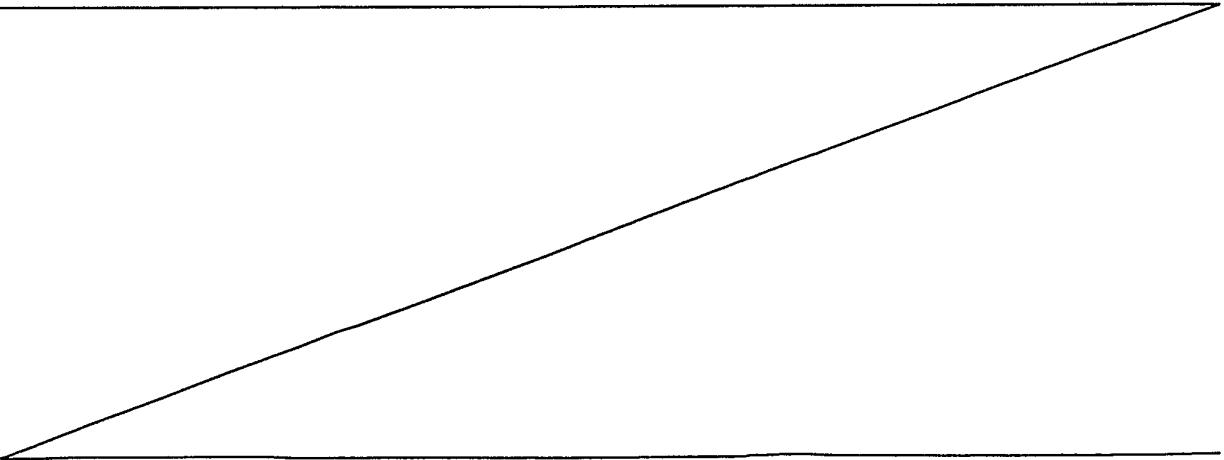
20

Essai n° 59

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre l'agent dispersant selon l'invention tel que décrit dans l'essai n° 33.

25

---



**TABLEAU 6**

<b>Quantité de produit testé</b>	<b>Essai n° 56</b>	<b>Essai n° 57</b>	<b>Essai n° 58</b>	<b>Essai n° 59</b>
0,15 %			30000	30000
0,20 %	10000		3210	5640
0,25 %	3910	2010	980	1620
0,30 %	1320	750	590	880
0,35 %	660	560	390	
0,37 %				470
0,40 %	420	530	300	370
0,45 %	300	520	270	320
0,50 %	290	510	260	240
0,55 %	220	550	260	210
0,60 %	170	620		180
0,65 %	140			180
0,70 %	130	450	300	190

5 La lecture des valeurs de la viscosité Brookfield™ à 20 tours / minute démontre que les agents dispersants l'invention sont utilisables pour disperser dans l'eau du dioxyde de titane.

10 EXEMPLE 11 :

Cet exemple illustre l'utilisation directe d'agents dispersants selon l'invention dans des formulations de peinture aqueuse, et les formulations de peinture aqueuse selon l'invention ainsi obtenues.

15

Pour ce faire, on réalise une formulation de peinture aqueuse selon des méthodes bien connues de l'homme du métier, en y ajoutant 0,24 % en poids sec d'un agent dispersant selon l'invention, par rapport au poids total de la formulation : les compositions de ces formulations sont indiquées dans le tableau 7.

20

Pour chacune des peintures ainsi formulées, on détermine sa viscosité Brookfield™ à 10 tours / minute selon la procédure précédemment décrite.

On détermine également ses viscosités ICI<sup>TM</sup> et Stormer<sup>TM</sup>, selon les méthodes suivantes.

La viscosité ICI<sup>TM</sup> est déterminée sur un viscosimètre cône-plan, dit viscosimètre ICI<sup>TM</sup>, commercialisé par la société ERICHSEN<sup>TM</sup>, selon la méthode parfaitement connue de l'homme du métier. La mesure est réalisée à 25 °C.

La viscosité Stormer<sup>TM</sup> est déterminée sur un viscosimètre Stormer de type KU-1 commercialisé par la société Brookfield<sup>TM</sup>, équipé d'un système de mesures unique. La mesure est réalisée à 25 °C.

Les mêmes mesures ont été réalisées après un temps de 24 heures de stockage des peintures à température ambiante.

Essai n° 60

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre le polymère selon l'essai n° 26.

15      Essai n° 61

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre le polymère selon l'essai n° 21.

Les résultats correspondants aux viscosités Brookfield<sup>TM</sup>, ICI<sup>TM</sup> et Stormer<sup>TM</sup>, mesurés pour les essais n° 60 et n° 61 figurent dans le tableau 7.

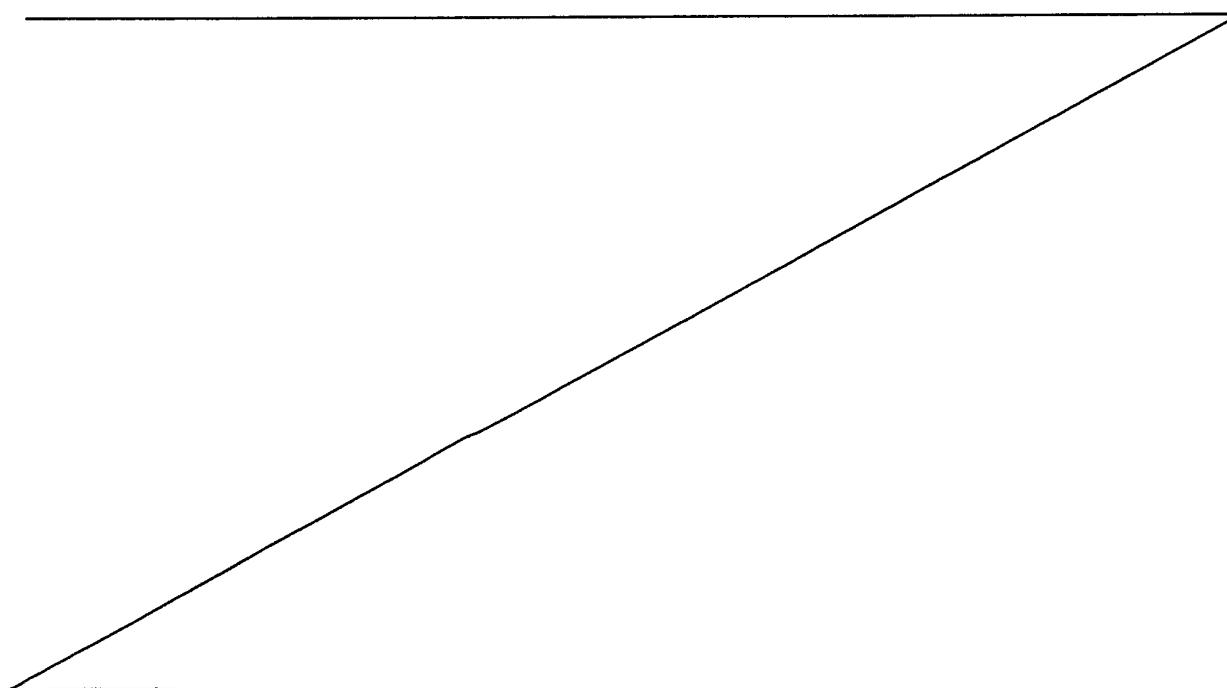


TABLEAU 7

		Essai n° 60	Essai n° 61
<b>Constituants (quantités en grammes)</b>	Propylène glycol	40,0	40,0
	Eau	112,7	112,7
	Coatex™ BR3	0	0
	Agent dispersant selon l'invention	7,8	7,3
	Mergal™ K6N	2,0	2,0
	Nopco™ NDW	2,0	2,0
	RHD2	200,0	200,0
	Hydrocarb™	150,0	150,0
	Rhodopas™ DS 910	450,0	450,0
	Butyldiglycol	30,0	30,0
<b>Viscosités</b>	<b>T=0</b>	Viscosité ICI™ (P)	1,4
		Viscosité Stormer™ (K.U)	92
		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à 10 tours / minute	4 500
	<b>T=24 heures</b>	Viscosité ICI™ (P)	1,3
		Viscosité Stormer™ (K.U)	140
		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à 10 tours / minute	17 400
			24 400

Coatex™ BR 100 est un épaississant commercialisé par la société COATEX™.

5

Mergal™ K6N est un bactéricide commercialisé par la société TROY™.

Nopco™ NDW est un agent anti-mousse commercialisé par la société COGNIS™.

Rhodopas™ 290 D est un liant styrène acrylique commercialisé par la société RHODIA™.

Les valeurs des différentes viscosités obtenues dans le tableau 7 démontrent que  
5 l'utilisation directe d'agents dispersants selon l'invention est possible dans le domaine des peintures aqueuses.

EXEMPLE 12 :

10

Cet exemple illustre l'utilisation de dispersions aqueuses de matières minérales réalisées avec des agents dispersants selon l'invention, dans des formulations de peinture aqueuse et les formulations de peinture aqueuse selon l'invention ainsi obtenues.

15

Pour ce faire, on réalise une formulation de peinture aqueuse selon des méthodes bien connues de l'homme du métier, en y introduisant notamment 200 grammes de la dispersion aqueuse de dioxyde de titane selon les essais n° 56 et n° 57 réalisée avec 0,70 % en poids sec d'agent dispersant selon l'invention par rapport au poids sec de 20 matière minérale. Les formulations correspondantes apparaissent dans le tableau 8.

Essai n° 62

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre la suspension aqueuse selon l'invention décrite dans l'exemple n° 56.

25

Essai n° 63

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre la suspension aqueuse selon l'invention décrite dans l'exemple n° 57.

30 De même que pour l'exemple 11, on détermine les viscosités ICI™, Stormer™ et Brookfield™ des peintures aqueuses ainsi fabriquées, immédiatement après formulation, puis après un temps de stockage de 24 heures à température ambiante.  
· Les résultats correspondants apparaissent dans le tableau 8.

TABLEAU 8

		Essai n° 62	Essai n° 63
<b>Constituants (quantités en grammes)</b>	Propylène glycol	40,0	40,0
	Eau	56,3	55,8
	Coatex™ BR3	0	0
	Mergal™ K6N	2,0	2,0
	Nopco™ NDW	2,0	2,0
	Dispersion aqueuse selon l'essai n° 56*	264,2	0,0
	Dispersion aqueuse selon l'essai n° 57*	0,0	264,2
	Hydrocarb™	150,0	150,0
	Rhodopas™ DS 910	450,0	450,0
	Butyldiglycol	30,0	30,0
	Coatex™ BR 100P	3,0	3,0
	Ammoniaque (31%)	3,0	3,0
<b>Viscosités</b>	<b>T=0</b>	Viscosité ICI™ (P)	1,5
		Viscosité Stormer™ (K.U)	93
		Viscosité Brookfield™ (mPa.s) à 10 tours / minute	4 600
	<b>T=24 heures</b>	Viscosité ICI™ (P)	1,4
		Viscosité Stormer™ (K.U)	140
		Viscosité Brookfield™ (mPa.s) à 10 tours / minute	19 000
			26 000

\* lesdites suspensions aqueuses contiennent 0,70 % en poids sec d'agent dispersant selon l'invention par rapport au poids sec de matière minérale.

Coatex™ BR 100 est un épaississant commercialisé par la société COATEX™.

Mergal™ K6N est un bactéricide commercialisé par la société TROY™.

Nopco™ NDW est un agent anti-mousse commercialisé par la société COGNIS™.

Rhodopas™ 290 D est un liant styrène acrylique commercialisé par la société RHODIA™.

5

Les valeurs des différentes viscosités obtenues dans le tableau 8 démontrent que l'utilisation de suspensions aqueuses selon l'invention de matières minérales dispersées avec des agents dispersants selon l'invention, est possible dans le domaine des peintures aqueuses.

10

EXEMPLE 13 :

- 15 Cet exemple illustre l'utilisation de dispersions aqueuses de matières minérales selon l'invention réalisées avec des agents dispersants selon l'invention, dans la formulation de mortiers utilisés dans l'industrie du ciment, ainsi que lesdits mortiers obtenus selon l'invention.
- 20 Dans ce but pour chacun des essais de l'exemple, on verse dans un malaxeur à mortier (EN 196-1) en position marche, les différents constituants du mortier standard dosé à 450 kg/m<sup>3</sup> de ciment dont la composition est la suivante :
- 450 g de ciment CEM I 42.5R CP2 de Gaurain conforme à la norme NF P 15-301;
  - 25 - la quantité de dispersion de carbonate de calcium à tester,
  - la quantité d'eau nécessaire,
  - 30 - une quantité variable en grammes de sable normalisé de Leucate (EN 196-1). Cette quantité de sable étant ajoutée pendant 30 secondes et après 30 secondes d'agitation rapide du mélange des constituants précédemment ajoutés.

35 Les quantités des constituants sont ajustées pour chacun des mortiers des différents essais afin de travailler à compacité constante.

Après 90 secondes de malaxage, ce dernier est stoppé afin de pouvoir racler les parois du malaxeur.

Une fois terminé le raclage du mortier adhérent sur les parois, le malaxage est repris pendant 1 minute à vitesse rapide.

- 5 Le respect de ces temps nous permet d'obtenir un cycle de malaxage qui dure 4 minutes et est conforme à la norme EN 196-1.

On détermine alors la maniabilité des mortiers ainsi formulés, sur un maniabilimètre à mortier tel que défini par la norme NF P 15-412.

10 Essai n° 64

Cet essai illustre l'invention et est relatif à un mortier selon l'invention, dosé à 450kg/m<sup>3</sup> avec un rapport eau/ciment égal à 0,46 et mettant en œuvre 10 % en poids sec, par rapport au poids sec de ciment, d'une dispersion aqueuse d'une calcite à 20 % en matière sèche de diamètre médian égal à 2 micromètres mesuré au Sédigraph™ 5100, au moyen de 0,70 %, en poids sec par rapport au poids sec de carbonate de calcium, du copolymère de l'essai n° 38.

Dans ce but, et à l'aide d'un agitateur électro-magnétique à ailettes, on prépare la dispersion aqueuse de carbonate de calcium par introduction de la charge minérale dans l'eau additivée du copolymère dispersant.

20 Essai n° 65

Cet essai illustre l'invention et est relatif à un mortier selon l'invention, dosé à 450 kg/m<sup>3</sup> avec un rapport eau/ciment égal à 0,41 et mettant en œuvre 30 % en poids sec, par rapport au poids sec de ciment, d'une dispersion de calcite à 45 % en matière sèche de diamètre médian égal à 2 micromètres mesuré au Sédigraph™ 5100, au moyen de 0,70 %, en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, du copolymère de l'essai n° 38.

Le mode opératoire et le matériel mis en œuvre pour la dispersion du carbonate de calcium sont identiques à ceux de l'essai n° 64.

Les résultats de mesure de maniabilité sont rassemblés dans le tableau 9.

TABLEAU 9

Compositions	Essai n° 64	Essai n° 65
Masse de ciment en g	450	450
Masse de sable en g	1533	1539
Masse de carbonate de calcium en g	45	155
Rapport Eau efficace/Ciment	0,46	0,41
Maniabilité en secondes	2,80	2,55

Les résultats du tableau 9 démontrent que les dispersions aqueuses de matières minérales selon l'invention et réalisées avec des agents dispersants selon l'invention sont utilisables pour réaliser des mortiers.

#### EXEMPLE 14 :

10

Cet exemple illustre l'utilisation d'agents dispersants selon l'invention pour disperger dans l'eau une matière minérale qui est du kaolin.

Pour ce faire, dans un bécher de 1000 millilitres, on introduit 500 grammes d'une charge minérale qui est un kaolin commercialisé par la société CADAM™ sous le nom de Amazon+™, 175 grammes d'eau, et 1 grammes d'hydroxyde de sodium à 12,5 %.

Au moyen d'un dispositif Rayneri™ Turbotest, on place ce mélange sous agitation à une vitesse de 2000 tours par minute.

20 On réalise des ajouts successifs d'agent dispersant selon l'invention, en agitant le mélange pendant 2 minutes à la vitesse de 2000 tours par minute, puis on effectue une mesure de viscosité Brookfield™ à 100 tours par minute selon la méthode précédemment décrite.

#### 25 Essai n° 66

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre le polymère selon l'essai n° 23.

Essai n° 67

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre le polymère selon l'essai n° 25.

Essai n° 68

5 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre le polymère selon l'essai n° 28.

Essai n° 69

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre le polymère selon l'essai n° 32.

10 Essai n° 70

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre le polymère selon l'essai n° 34.

Les résultats correspondants figurent dans le tableau 10, qui indique d'une part la quantité de produit testé exprimée en pourcentage en poids sec d'agent dispersant 15 selon l'invention par rapport au poids sec de matière minérale, et d'autre part les valeurs de la viscosité Brookfield™ mesurée à 100 tours par minute et exprimée en mPa.s.

**TABLEAU 10**

20

<b>Quantité de produit testé</b>	<b>Essai n° 66</b>	<b>Essai n° 67</b>	<b>Essai n° 68</b>	<b>Essai n° 69</b>	<b>Essai n° 70</b>
0,12	27 040	11 760		6 890	5 150
0,138	16 160			4 220	3 290
0,15		4 930		3 540	
0,17	10 960	4 820			2 590
0,177				2 510	
0,19		3 030			
0,22				1 830	
0,25					1 800
0,28			4 510		
0,32	3 440		2 440		
0,34			2 310		
0,45					1 230

Les résultats du tableau 10 démontrent que les agents dispersants selon l'invention peuvent être utilisés pour disperser du kaolin dans l'eau. En outre, l'homme du métier constate à la lecture des viscosités Brookfield™ mesurées à 100 tours par minute, que cesdites dispersions sont utilisables dans le domaine papetier, et notamment dans la 5 formulation de sauces de couchage papetières.

EXEMPLE 15 :

10 Cet exemple illustre l'utilisation d'agents d'aide au broyage selon l'invention pour broyer des suspensions de carbonate de calcium, les suspensions selon l'invention ainsi obtenues, leur utilisation selon l'invention dans la formulation de sauces de couchage papetières, et les sauces de couchage papetières selon l'invention ainsi fabriquées.

15

On réalise dans un premier temps le broyage d'un carbonate de calcium naturel commercialisé par la société OMYA™ sous le nom de Omyacarb™ 10 AV.

La procédure de broyage est identique à celle décrite dans l'exemple 2.

20 Essai n° 71

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 1,0 % en poids sec d'agent de broyage selon l'invention et tel que décrit à l'essai n° 24, par rapport au poids sec de carbonate de calcium.

25 Essai n° 72

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 1,0 % en poids sec d'agent de broyage selon l'invention et tel que décrit à l'essai n° 25, par rapport au poids sec de carbonate de calcium.

30 De même que pour l'exemple 1, on détermine pour les suspensions aqueuses de carbonate de calcium broyé leur granulométrie, ainsi que les viscosités Brookfield™ type RVT, mesurées à une température de 20°C et à des vitesses de rotation de 10 tours par minute et 100 tours par minute, à t=0 et t=8 jours après agitation (les

méthodes de mesure et les notations sont identiques à celles employées dans l'exemple 1).

Les mesures correspondantes figurent dans le tableau 11.

5

**TABLEAU 11**

<b>Essais n°</b>	<b>Granulométrie</b>	<b>Viscosité Brookfield™ (mPa.s) à t=0</b>		<b>Viscosité Brookfield™ (mPa.s) à t=8 j après agitation</b>	
		<b>%&lt;1 µm</b>	<b>µ<sub>10</sub></b>	<b>µ<sub>100</sub></b>	<b>µ<sub>10</sub></b>
71	68,1	3 270	628	2 980	655
72	76,2	590	380	730	430

10 La lecture des résultats du tableau 11 montre qu'il est possible d'utiliser des agents de broyage selon l'invention pour broyer des matières minérales en suspension aqueuse, et en particulier de carbonate de calcium naturel, tout comme il est possible d'obtenir des suspensions aqueuses de carbonate de calcium naturel contenant l'agent de broyage selon l'invention.

15

Dans un deuxième temps, on a réalisé, selon des méthodes bien connues de l'homme du métier, des sauces de couchage papetières, mettant en œuvre 100 grammes des suspensions aqueuses de carbonate de calcium broyé, obtenues lors des essais n° 71 et n° 72.

20 Elles contiennent de plus 11 grammes d'un liant commercialisé par la société DOW™ sous le nom de DL966, 0,4 gramme de 2 coliants qui sont le Mowiol 6/98 et le Finnfix 10 commercialisés respectivement par les sociétés CLARIANT™ et METSA SERLA™, et 0,6 gramme d'un azurant optique qui est le Blancophor™ P commercialisé par la société CLARIANT™.

25

Essai n° 73

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 100 grammes de la suspension aqueuse selon l'invention et telle que décrite dans l'essai n° 71.

On obtient alors une sauce de couchage, dont le pourcentage en poids de matière minérale est égale à 66,7 %, et le pH est égale à 8,4.

Essai n° 74

- 5 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 100 grammes de la suspension aqueuse selon l'invention et telle que décrite dans l'essai n° 72.  
 On obtient alors une sauce de couchage, dont le pourcentage en poids de matière minérale est égale à 67,0 %, et le pH est égale à 8,4.
- 10 Selon les méthodes précédemment décrites, on a alors mesuré les viscosités Brookfield™ type RVT à 10 et 100 tours par minute pour chacune des sauces de couchage obtenue ; les résultats figurent dans le tableau 12.

TABLEAU 12

15

Essais n°	Viscosité Brookfield™ à 10 tours par minute (mPa.s)	Viscosité Brookfield™ à 100 tours par minute (mPa.s)
73	13 240	10 280
74	2 090	1 720

Les résultats obtenus dans le tableau 12 démontrent qu'il est possible d'utiliser des suspensions aqueuses de matière minérale broyée (tel que notamment du carbonate de calcium) selon l'invention, dans la formulation de sauces de couchage papetières selon 20 l'invention.

EXEMPLE 16 :

25

Cet exemple concerne l'utilisation de l'agent dispersant selon l'invention, dans le domaine des matières plastiques.

Pour ce faire, on commence par filtrer une suspension aqueuse de carbonate de 30 calcium qui est du marbre, obtenue après flocculation, pour aboutir à un gâteau de

filtration de marbre de diamètre moyen égal à 2 µm tel que mesuré au moyen d'un Sedigraph™ 5100 commercialisé par la société MICROMERITICSTM.

A partir de ce gâteau, on prépare la suspension aqueuse de marbre par introduction  
5 dans le gâteau, de la quantité nécessaire en poids sec de l'agent dispersant selon l'invention tel que décrit dans l'essai n° 27 par rapport au poids sec dudit gâteau à mettre en suspension pour obtenir une suspension aqueuse de marbre dont la concentration en matière sèche est égale à 68 %.

10 Une fois cette suspension réalisée, on la sèche à une température inférieure à 105°C par la mise en œuvre d'un sécheur de laboratoire de type Niro™.

La poudre obtenue sans agglomérats est alors divisée en deux échantillons, dont l'un fera l'objet du test de dispersion dans une résine thermoplastique et l'autre l'objet du  
15 test de dispersion dans une résine thermodurcissable.

#### Essai n° 75

Cet essai, illustrant l'invention, représente le test de dispersion de la poudre de marbre, précédemment obtenue, dans une résine thermoplastique.

20 Pour ce faire, on introduit dans un mélangeur Guittard à bras en Z d'une capacité de 1,5 litres et disposant d'une cuve chauffée électriquement à 240°C, 300 grammes de marbre pulvérulent précédemment préparé et dont le diamètre moyen est égal à 2 µm.

25 Après 15 minutes de préchauffage à 240°C de la charge, il est introduit 3 grammes de stéarate de zinc commercialement disponible et 125,5 grammes de polypropylène homopolymère vendu par la société Appryl sous le nom de PPH 3120MN1.

30 L'ensemble est mélangé durant 20 minutes à cette température et à la vitesse de 42 tours par minute.

Le mélange ainsi préparé, on a alors effectué un calandrage d'une partie de celui-ci sous forme de plaques qui ont été découpées en petits cubes ayant une dimension de 2

à 3 millimètres de côté et dont on a mesuré à 230°C l'indice de fluidité MFI sous une charge de 2,16 kg et de 10 kg avec une filière de 2,09 mm de diamètre.

Le MFI (Indice de fluidité à chaud ou Melt Flow Index) obtenu est égal à 8,0 g/10 min sous une charge de 2,16 kg avec une filière de 2,09 mm de diamètre et à une température de 230°C.

Le MFI obtenu est égal à 132,0 g/10 min sous une charge de 2,16 kg avec une filière de 2,09 mm de diamètre et à une température de 230°C.

Ces résultats permettent de constater que l'utilisation de l'agent dispersant selon l'invention est possible dans des compositions plastiques, et notamment des compositions thermoplastiques.

#### Essai n° 76

Cet essai, illustrant l'invention, représente le test de dispersion de la poudre de marbre, précédemment obtenue, dans une résine thermodurcissable de type polyester insaturé.

Pour ce faire, dans une boîte métallique de 500 ml, on pèse 90 grammes de résine polyester insaturé de référence Palapreg™ P18 de BASF, 60 grammes d'un additif appelé "Low Profile" et disponible sous la référence LP40A par UNION CARBIDE™ ainsi que 300 grammes de la poudre de marbre obtenue.

Après 24 heures de stockage au repos, on note une présence de décantation ou de sédimentation avant homogénéisation.

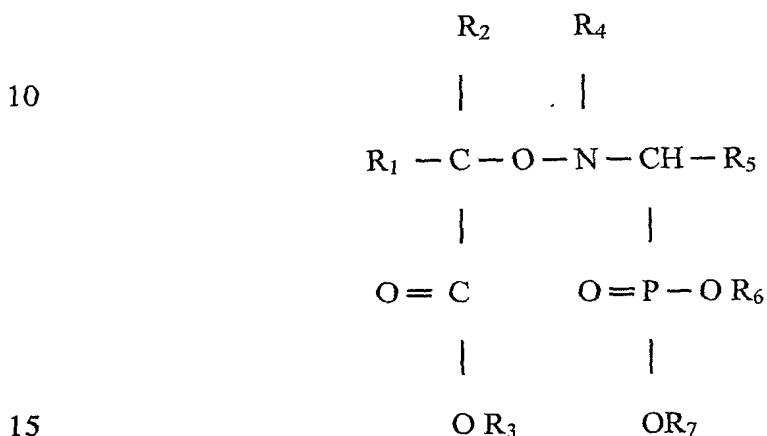
On procède alors à l'homogénéisation du mélange par agitation avec une spatule, puis la viscosité Brookfield™ à 100 tours/min est mesurée après ces 24 heures à l'aide d'un viscosimètre Brookfield™ type RVT équipé du module 7.

Elle est égale à 32000 mPa.s.

Cette valeur démontre que l'agent dispersant selon l'invention peut être utilisé dans un tel prémélange de polyester et de carbonate de calcium, qui est lui-même utilisable pour la fabrication de préimprégnés de type SMC (Sheet Moulding Compound) ou BMC (Bulk Moulding Compound).

## REVENDICATIONS

1 – Utilisation, comme agent dispersant et/ou d'aide au broyage de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse, d'un polymère hydrosoluble, caractérisée en  
 5 ce que ledit polymère hydrosoluble possède une structure contrôlée et est obtenu par un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée mettant en œuvre, en tant qu'amorceur de polymérisation, une alcoxyamine particulière de formule générale (A):



dans laquelle :

- $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$  représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 5,
- $\text{R}_3$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, un radical phényle, un cation tel que  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{H}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Bu}_3\text{HN}^+$  avec  $\text{Bu}$  = butyle,
- $\text{R}_4$  représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, et préférentiellement un radical tertiobutyle,
- $\text{R}_5$  représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, et préférentiellement un radical tertiobutyle,
- $\text{R}_6$  et  $\text{R}_7$  représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, et préférentiellement un radical éthyle.

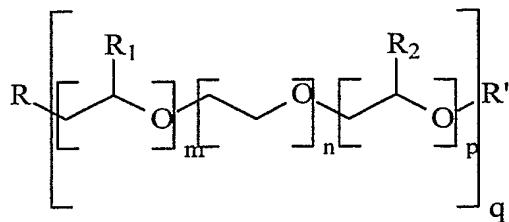
2 – Utilisation, comme agent dispersant et/ou d'aide au broyage de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse, d'un polymère hydrosoluble selon la revendication 1, caractérisée en ce que R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent le radical méthyle et R<sub>3</sub> représente l'atome d'hydrogène.

5

3- Utilisation, comme agent dispersant et/ou d'aide au broyage de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse, d'un polymère hydrosoluble selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que ledit polymère est un copolymère hydrosoluble et a une structure de type aléatoire, bloc, peigne, greffée, ou alternée.

4 – Utilisation, comme agent dispersant et/ou d'aide au broyage de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse, d'un polymère hydrosoluble selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que ledit polymère et/ou copolymère hydrosoluble est obtenu par la polymérisation radicalaire contrôlée de monomères choisis parmi :

- a) au moins un monomère ionique, qui est soit
  - i) anionique et à fonction carboxylique ou dicarboxylique ou phosphorique ou phosphonique ou sulfonique ou leur mélange, soit
  - ii) cationique, soit
  - iii) le mélange de i) et ii)
  
- b) et éventuellement au moins un monomère non ionique, le monomère non ionique étant constitué d'au moins un monomère de formule (I) :



(I)

dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et préférentiellement tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
- R<sub>1</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R<sub>2</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropénylbenzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyéniquement insaturées,
- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

- 25
- c) et éventuellement au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide et leurs mélanges, ou bien encore au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphanéthylstyrène et leurs dérivés, ou encore au moins un monomère organofluoré ou organosilisé, ou leurs mélanges,
  - 30
  - d) et éventuellement au moins un monomère réticulant, ou du mélange de plusieurs

de ces monomères.

5 – Utilisation, comme agent dispersant et/ou d'aide au broyage de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse, d'un polymère hydrosoluble selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que ledit polymère et/ou le copolymère hydrosoluble est obtenu par la polymérisation radicalaire contrôlée de monomères choisis plus particulièrement parmi :

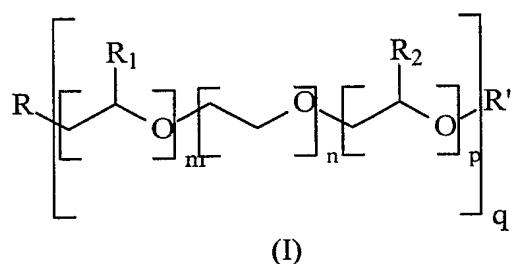
- a) au moins un monomère ionique qui est soit
  - i) anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique à l'état acide ou salifié choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> des acides maléique ou itaconique, ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique à l'état acide ou salifié tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique à l'état acide ou salifié tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique à l'état acide ou salifié tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique à l'état acide ou salifié tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges, soit
  - ii) cationique choisi parmi le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou parmi les ammonium quaternaires tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le

chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou leurs mélanges, soit

5           iii) le mélange d'au moins un des monomères anioniques précités avec au moins un des monomères cationiques précités

b) et éventuellement au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :

10



dans laquelle :

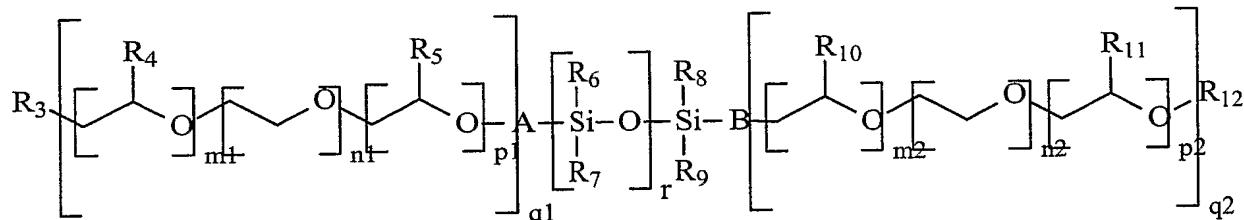
- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
  - n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
  - q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et préférentiellement tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
  - R<sub>1</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
  - R<sub>2</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
  - R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

5 ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

- c) et éventuellement au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide et leurs mélanges, ou bien encore au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphanéthylstyrène et leurs dérivés, ou encore au moins un monomère organofluoré ou organosilicium choisi de manière préférentielle parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) :

avec formule (IIa)



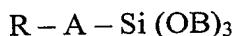
15 dans laquelle :

- m1, p1, m2 et p2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n1 et n2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q1 et q2 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$  et  $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$ ,
- r représente un nombre tel que  $1 \leq r \leq 200$ ,
- R3 représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-

benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

- R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub>, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> et R<sub>9</sub>, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- R<sub>12</sub> représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

avec formule (IIb)

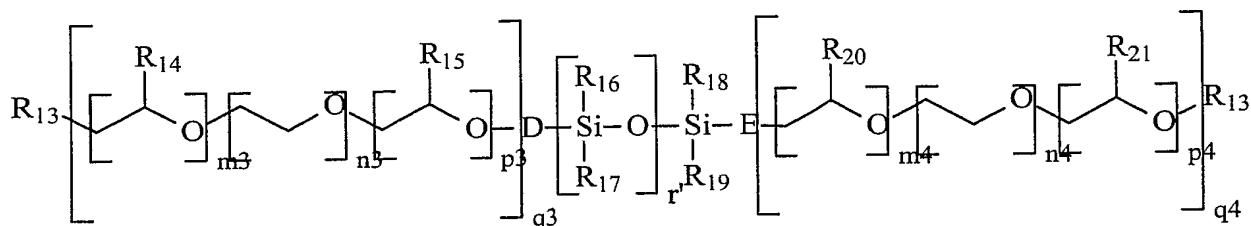


15

dans laquelle :

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
  - A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
  - B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,
- 30 d) et éventuellement au moins un monomère réticulant choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le

tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose, ou choisi parmi les molécules de formule (III) :



5

(III)

dans laquelle :

- m3, p3, m4 et p4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n3 et n4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q3 et q4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$  et  $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$ ,
- r' représente un nombre tel que  $1 \leq r' \leq 200$ ,
- R13 représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthanne, méthacryluréthanne,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropénylbenzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R14, R15, R20 et R21, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R16, R17, R18 et R19, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent

alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,  
ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

6 - Utilisation comme agent dispersant et/ou d'aide au broyage de pigments et/ou de  
5 charges minérales d'un polymère hydrosoluble selon l'une des revendications 1 à 5,  
caractérisée en ce que ledit polymère est constitué, exprimé en poids :

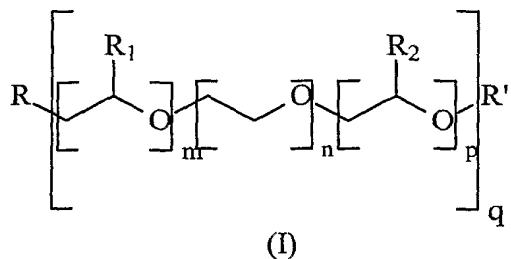
- a) de 2 % à 100 % et encore plus particulièrement de 5 % à 100 % d'au moins un monomère ionique, qui est soit
  - i) anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique à l'état acide ou salifié choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> des acides maléique ou itaconique, ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique à l'état acide ou salifié tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique à l'état acide ou salifié tels que l'acide acrylamido-méthylpropane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique à l'état acide ou salifié tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique à l'état acide ou salifié tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges, soit
    - ii) cationique choisi parmi le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou parmi les ammonium quaternaires tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le

chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou leurs mélanges, soit

- 5                   iii) le mélange d'au moins un des monomères anioniques précités avec au moins un des monomères cationiques précités

b) de 0 à 98 % et encore plus particulièrement de 0 % à 96 % d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :

10



dans laquelle :

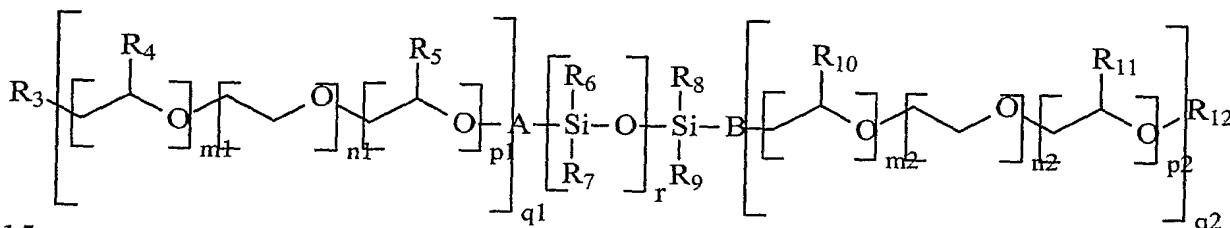
- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
  - n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
  - q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et préférentiellement tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
  - R<sub>1</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
  - R<sub>2</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
  - R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropénylbenzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthylériquement insaturées,

- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

5 ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

- c) de 0 à 50 % d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphanéthylstyrène et leurs dérivés, ou encore d'au moins un monomère organofluoré ou organosilicium choisi de manière préférentielle parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) :

avec formule (IIa)



15

dans laquelle :

- m1, p1, m2 et p2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n1 et n2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q1 et q2 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m_1+n_1+p_1)q_1 \leq 150$  et  $0 \leq (m_2+n_2+p_2)q_2 \leq 150$ ,
- r représente un nombre tel que  $1 \leq r \leq 200$ ,
- R3 représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels

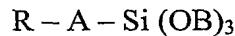
25

que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropénylbenzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

- 5 - R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub>, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> et R<sub>9</sub>, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- 10 - R<sub>12</sub> représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

avec formule (IIb)

15



dans laquelle :

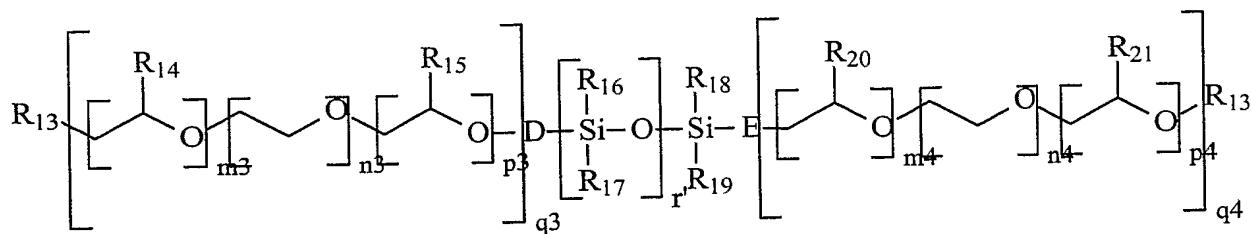
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropénylbenzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- 20 - A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

25

30

- d) de 0 à 3 % d'au moins un monomère réticulant choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le

méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucre, ou choisi parmi les molécules de formule (III) :



5

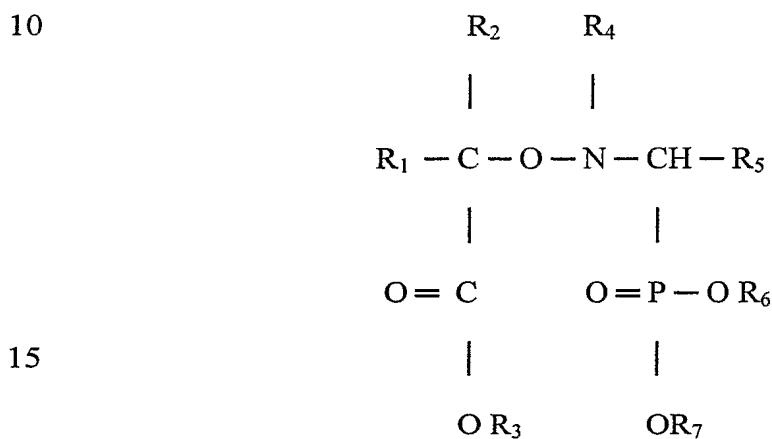
(III)

dans laquelle :

- m<sub>3</sub>, p<sub>3</sub>, m<sub>4</sub> et p<sub>4</sub> représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- 10 - n<sub>3</sub> et n<sub>4</sub> représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q<sub>3</sub> et q<sub>4</sub> représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que 0 ≤ (m<sub>3</sub>+n<sub>3</sub>+p<sub>3</sub>)q<sub>3</sub> ≤ 150 et 0 ≤ (m<sub>4</sub>+n<sub>4</sub>+p<sub>4</sub>)q<sub>4</sub> ≤ 150,
- r' représente un nombre tel que 1 ≤ r' ≤ 200,
- 15 - R<sub>13</sub> représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-isopropényle benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- 20 - R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>20</sub> et R<sub>21</sub>, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> et R<sub>19</sub>, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,

- D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

5 7 - Agent dispersant de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse caractérisé en ce qu'il est un polymère hydrosoluble, possédant une structure contrôlée et obtenu par un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée mettant en œuvre, en tant qu'amorceur de polymérisation, une alcoxyamine particulière de formule générale (A) :



dans laquelle :

- R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 5,
- R<sub>3</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, un radical phényle, un cation tel que Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, H<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Bu<sub>3</sub>HN<sup>+</sup> avec Bu = butyle,
- R<sub>4</sub> représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, et préférentiellement un radical tertiobutyle,
- R<sub>5</sub> représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, et préférentiellement un radical tertiobutyle,

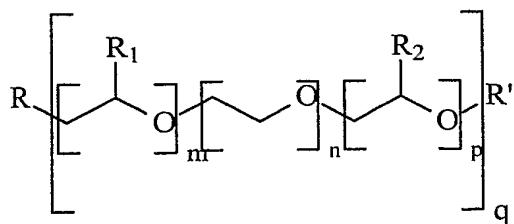
- $R_6$  et  $R_7$  représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, et préférentiellement un radical éthyle.

8 - Agent dispersant de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse  
 5 selon la revendication 7, caractérisé en ce que  $R_1$  et  $R_2$  représentent le radical méthyle et  $R_3$  représente l'atome d'hydrogène.

9- Agent dispersant de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse selon l'une quelconque des revendications 7 ou 8, caractérisé en ce que ledit polymère 10 est un copolymère hydrosoluble et a une structure de type aléatoire, bloc, peigne, greffée, ou alternée.

10- Agent dispersant de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que ledit polymère 15 hydrosoluble est obtenu par la polymérisation radicalaire contrôlée de monomères choisis parmi :

- a) au moins un monomère ionique qui est soit
  - i) anionique et à fonction carboxylique ou dicarboxylique ou phosphorique ou phosphonique ou sulfonique ou leur mélange, soit
  - ii) cationique, soit
  - iii) le mélange de i) et ii)
- b) et éventuellement au moins un monomère non ionique, le monomère non ionique étant constitué d'au moins un monomère de formule (I) :



(I)

dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- 5 - q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et préférentiellement tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
- R<sub>1</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R<sub>2</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- 10 - R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- 15
- 20

ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

- 25 c) et éventuellement au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide et leurs mélanges, ou bien encore au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphanéthylstyrène et leurs dérivés, ou encore au moins un monomère organofluoré ou organosilisé, ou 30 leurs mélanges,
- d) et éventuellement au moins un monomère réticulant, ou du mélange de plusieurs de ces monomères.

11 - Agent dispersant de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisé en ce que ledit polymère hydrosoluble est obtenu par la polymérisation radicalaire contrôlée de monomères choisis plus particulièrement parmi :

5

a) au moins un monomère ionique, qui est soit

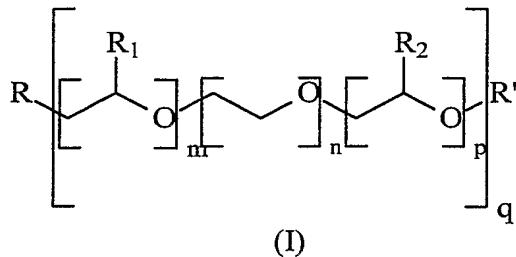
- i) anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique à l'état acide ou salifié choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> des acides maléique ou itaconique, ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique à l'état acide ou salifié tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique à l'état acide ou salifié tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique à l'état acide ou salifié tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique à l'état acide ou salifié tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges, soit
- ii) cationique choisi parmi le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou parmi les ammonium quaternaires tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le

sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou leurs mélanges, soit

iii) le mélange d'au moins un des monomères anioniques précités avec au moins un des monomères cationiques précités

5

b) et éventuellement au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :



10

dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et préférentiellement tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
- $R_1$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- $R_2$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropénylbenzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- $R'$  représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant

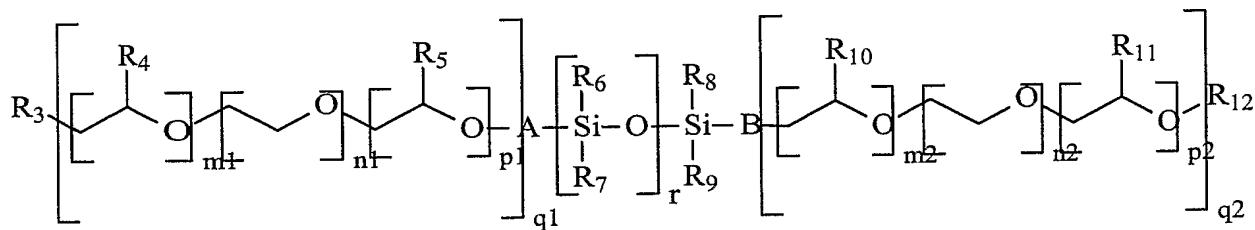
20

25

1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,  
ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

- 5 c) et éventuellement au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide et leurs mélanges, ou bien encore au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphanéthylstyrène et leurs dérivés, ou encore au moins un monomère organofluoré ou organosilisé choisi de manière  
10 préférentielle parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) :

avec formule (IIa)



dans laquelle :

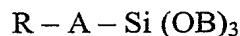
- 15 - m1, p1, m2 et p2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n1 et n2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q1 et q2 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$  et  $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$ ,
- 20 - r représente un nombre tel que  $1 \leq r \leq 200$ ,
- R3 représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropénylbenzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers
- 25

allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

- R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub>, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- 5 - R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> et R<sub>9</sub>, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- R<sub>12</sub> représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

10

avec formule (IIb)



15

dans laquelle :

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α-α' diméthyl-isopropénylbenzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

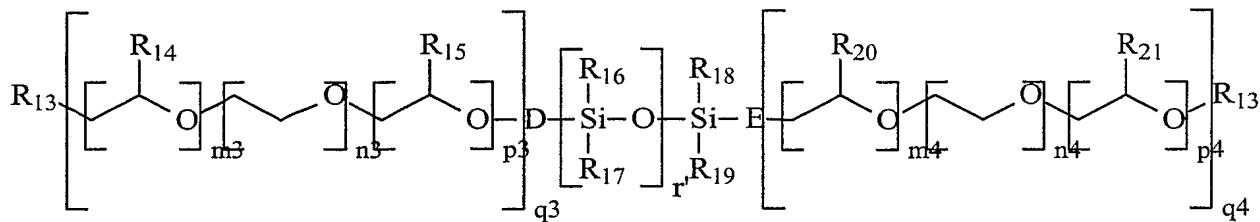
20

- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

25

30 d) et éventuellement au moins un monomère réticulant choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le

tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose, ou choisi parmi les molécules de formule (III) :



5

(III)

dans laquelle :

- m<sub>3</sub>, p<sub>3</sub>, m<sub>4</sub> et p<sub>4</sub> représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n<sub>3</sub> et n<sub>4</sub> représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q<sub>3</sub> et q<sub>4</sub> représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que 0 ≤ (m<sub>3</sub>+n<sub>3</sub>+p<sub>3</sub>)q<sub>3</sub> ≤ 150 et 0 ≤ (m<sub>4</sub>+n<sub>4</sub>+p<sub>4</sub>)q<sub>4</sub> ≤ 150,
- r' représente un nombre tel que 1 ≤ r' ≤ 200,
- R<sub>13</sub> représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotorique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>20</sub> et R<sub>21</sub>, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> et R<sub>19</sub>, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,

- D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

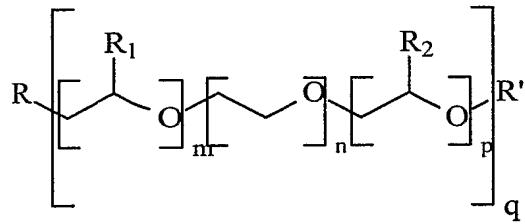
5 12 - Agent dispersant de pigments et/ou de charges minérales selon l'une des revendications 7 à 11, caractérisé en ce que ledit polymère hydrosoluble est constitué, exprimé en poids :

- 10 a) de 2 % à 100 % et encore plus particulièrement de 5 % à 100 % d'au moins un monomère ionique, qui est soit
- 15 i) anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique à l'état acide ou salifié choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> des acides maléique ou itaconique, ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique à l'état acide ou salifié tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique à l'état acide ou salifié tels que l'acide acrylamido-méthylpropane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique à l'état acide ou salifié tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique à l'état acide ou salifié tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges, soit
- 20 ii) cationique choisi parmi le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou parmi les ammonium quaternaires tels que le
- 25
- 30

chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou leurs mélanges, soit

- 5                   iii) le mélange d'au moins un des monomères anioniques précités avec au moins un des monomères cationiques précités

- 10               b) de 0 à 98 % et encore plus particulièrement de 0 % à 96 % d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :



(I)

dans laquelle :

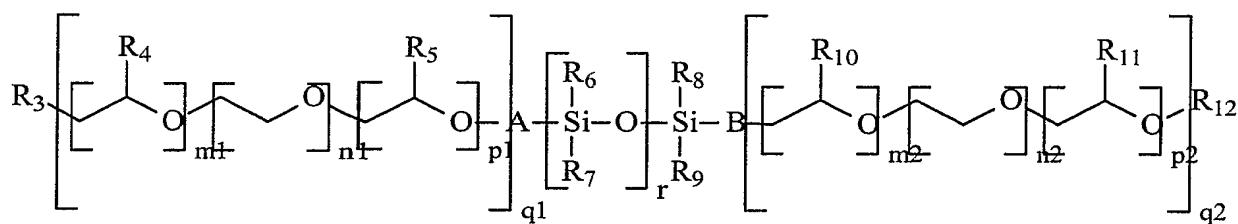
- 15               - m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et préférentiellement tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
- 20               -  $R_1$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- $R_2$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-
- 25

benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

- 5 - R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,  
ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

- 10 c) de 0 à 50 % d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphanéthylstyrène et leurs dérivés, ou encore d'au moins un monomère organofluoré ou organosilisé choisi de manière préférentielle parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) :

avec formule (IIa)



dans laquelle :

- 20        - m<sub>1</sub>, p<sub>1</sub>, m<sub>2</sub> et p<sub>2</sub> représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,

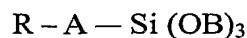
          - n<sub>1</sub> et n<sub>2</sub> représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,

          - q<sub>1</sub> et q<sub>2</sub> représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m_1+n_1+p_1)q_1 \leq 150$  et  $0 \leq (m_2+n_2+p_2)q_2 \leq 150$ ,

25        - r représente un nombre tel que  $1 \leq r \leq 200$ ,

- R<sub>3</sub> représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α-α' diméthyl-isopropénylbenzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub>, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> et R<sub>9</sub>, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- R<sub>12</sub> représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

avec formule (IIb)



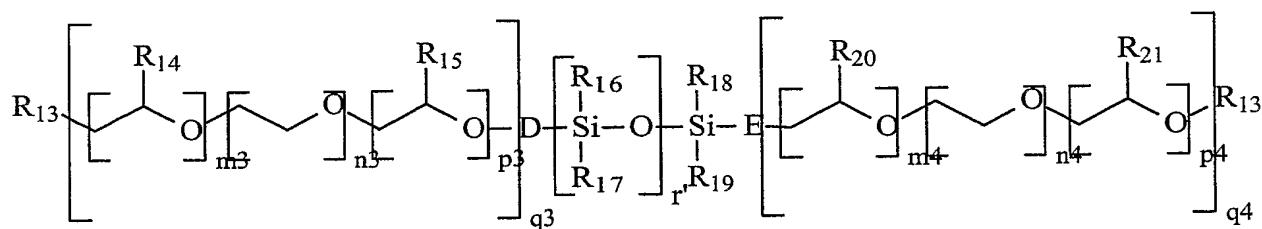
20

dans laquelle :

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α-α' diméthyl-isopropénylbenzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

- d) de 0 à 3 % d'au moins un monomère réticulant choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucre, ou choisi parmi les molécules de formule (III) :



10

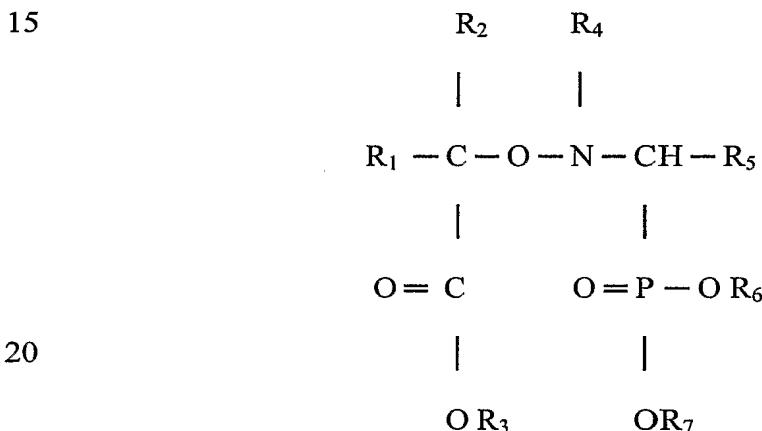
(III)

dans laquelle :

- m3, p3, m4 et p4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n3 et n4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q3 et q4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$  et  $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$ ,
- r' représente un nombre tel que  $1 \leq r' \leq 200$ ,
- R13 représente un radical contenant une fonction polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthanne, méthacryluréthanne,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropénylbenzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

- R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>20</sub> et R<sub>21</sub>, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> et R<sub>19</sub>, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

10 13 - Agent d'aide au broyage de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse caractérisé en ce qu'il est un polymère hydrosoluble, possédant une structure contrôlée et obtenu par un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée mettant en œuvre en tant qu'amorceur de polymérisation, une alcoxyamine particulière de formule générale (A) :



dans laquelle :

- R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 5,
- R<sub>3</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, un radical phényle, un cation tel que Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, H<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Bu<sub>3</sub>HN<sup>+</sup> avec Bu = butyle,
- R<sub>4</sub> représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, et préférentiellement un radical tertiobutyle,

- R<sub>5</sub> représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, et préférentiellement un radical tertiobutyle,
  - R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub> représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, et préférentiellement un radical éthyle.
- 5

14 - Agent d'aide au broyage de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse selon la revendication 13, caractérisé en ce que R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent le radical méthyle et R<sub>3</sub> représente l'atome d'hydrogène.

10

15- Agent d'aide au broyage de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse selon l'une quelconque des revendications 13 ou 14, caractérisé en ce que ledit polymère est un copolymère hydrosoluble et a une structure de type aléatoire, bloc, peigne, greffée, ou alternée.

15

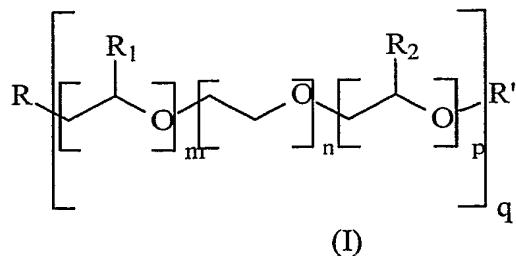
16 - Agent d'aide au broyage de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisé en ce que ledit polymère hydrosoluble est obtenu par la polymérisation radicalaire contrôlée de monomères choisis parmi :

20

- a) au moins un monomère ionique, qui est soit
  - i) anionique et à fonction carboxylique ou dicarboxylique ou phosphorique ou phosphonique ou sulfonique ou leur mélange, soit
  - ii) cationique, soit
  - iii) le mélange de i) et ii)

25

- b) et éventuellement au moins un monomère non ionique, le monomère non ionique étant constitué d'au moins un monomère de formule (I) :



dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
  - n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 5,
  - q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et préférentiellement tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
  - R<sub>1</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
  - R<sub>2</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
  - 10 - R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropénylbenzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
  - 15 - R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
  - 20 ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),
- 25 c) et éventuellement au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide et leurs mélanges, ou bien encore au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphanéthylstyrène et leurs dérivés, ou encore au moins un monomère organofluoré ou organosilicium, ou 30 leurs mélanges,
- d) et éventuellement au moins un monomère réticulant, ou du mélange de plusieurs de ces monomères.

17 - Agent d'aide au broyage de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, caractérisé en ce que ledit polymère hydrosoluble est obtenu par la polymérisation radicalaire contrôlée de monomères choisis plus particulièrement parmi :

5

a) au moins un monomère ionique, qui est soit

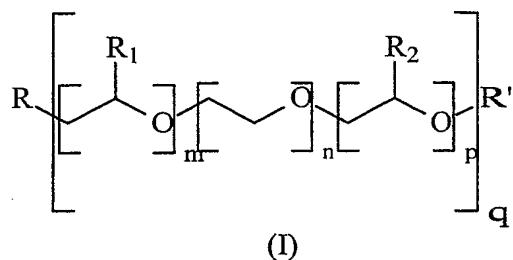
- i) anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique à l'état acide ou salifié choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> des acides maléique ou itaconique, ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique à l'état acide ou salifié tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique à l'état acide ou salifié tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique à l'état acide ou salifié tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique à l'état acide ou salifié tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges, soit
- ii) cationique choisi parmi le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou parmi les ammonium quaternaires tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le

sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou leurs mélanges, soit

iii) le mélange d'au moins un des monomères anioniques précités avec au moins un des monomères cationiques précités

5

b) et éventuellement au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :



10

dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et préférentiellement tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
- $R_1$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- $R_2$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropénylbenzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- $R'$  représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant

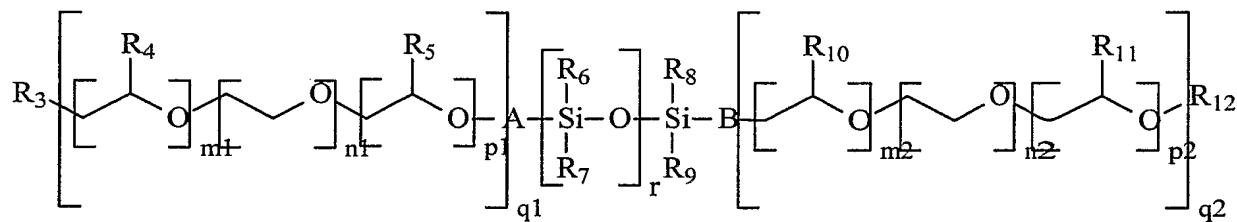
20

25

1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,  
ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

- 5       c) et éventuellement au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide et leurs mélanges, ou bien encore au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphanéthylstyrène et leurs dérivés, ou encore au moins un monomère organofluoré ou organosilicium choisi de manière préférentielle parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) :

10      avec formule (IIa)



dans laquelle :

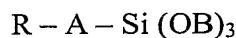
- 15      - m1, p1, m2 et p2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n1 et n2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q1 et q2 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$  et  $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$ ,
- 20      - r représente un nombre tel que  $1 \leq r \leq 200$ ,
- R3 représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthanes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropénylbenzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers
- 25

allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

- R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub>, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- 5 - R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> et R<sub>9</sub>, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- R<sub>12</sub> représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

10

avec formule (IIb)



15

dans laquelle :

20

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

25

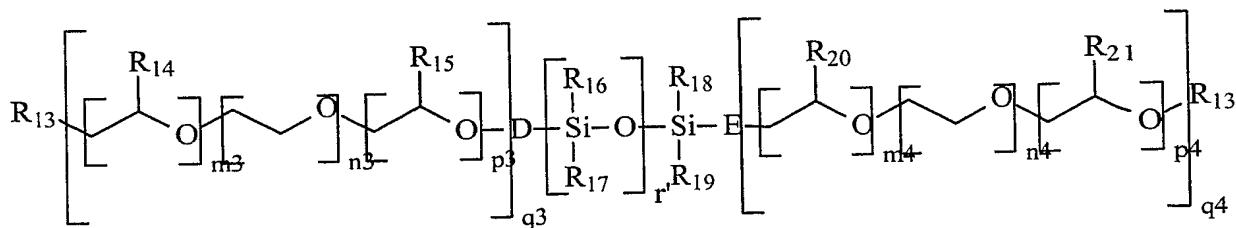
- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

30

- d) et éventuellement au moins un monomère réticulant choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le

méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyoxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose, ou choisi parmi les molécules de formule (III) :



5

(III)

dans laquelle :

- m3, p3, m4 et p4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n3 et n4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q3 et q4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$  et  $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$ ,
- r' représente un nombre tel que  $1 \leq r' \leq 200$ ,
- R13 représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthanne, méthacryluréthanne,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropénylbenzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R14, R15, R20 et R21, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R16, R17, R18 et R19, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,

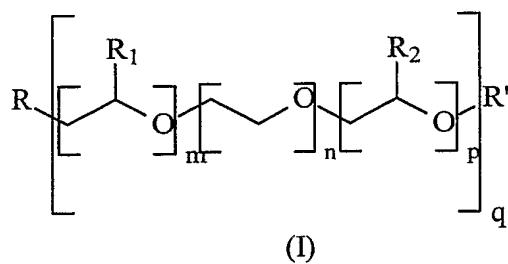
- D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

5 18 - Agent d'aide au broyage de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse selon l'une des revendications 13 à 17, caractérisé en ce que ledit polymère hydrosoluble est constitué, exprimé en poids :

- a) de 2 % à 100 % et encore plus particulièrement de 5 % à 100 % d'au moins un monomère ionique, qui est soit
  - i) anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique à l'état acide ou salifié choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> des acides maléique ou itaconique, ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique à l'état acide ou salifié tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique à l'état acide ou salifié tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique à l'état acide ou salifié tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique à l'état acide ou salifié tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges, soit
  - ii) cationique choisi parmi le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou parmi les ammonium quaternaires tels que le

chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou leurs mélanges, soit

- 5           iii) le mélange d'au moins un des monomères anioniques précités avec au moins un des monomères cationiques précités
  
- 10          b) de 0 à 98 % et encore plus particulièrement de 0 % à 96 % d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :



dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- 15       n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et préférentiellement tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
- R<sub>1</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R<sub>2</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers

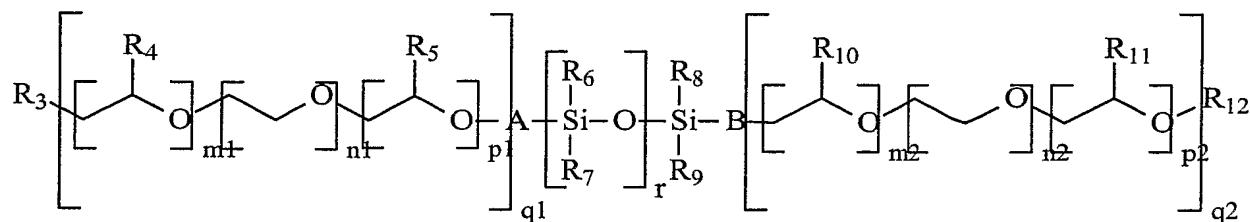
allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyéniquement insaturées,

- 5 - R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,  
ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

- 10 c) de 0 à 50 % d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphanéthylstyrène et leurs dérivés, ou encore d'au moins un monomère organofluoré ou organosilicé choisi de manière préférentielle parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) :

15

avec formule (IIa)



dans laquelle :

- 20

  - $m_1, p_1, m_2$  et  $p_2$  représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
  - $n_1$  et  $n_2$  représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
  - $q_1$  et  $q_2$  représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m_1+n_1+p_1)q_1 \leq 150$  et  $0 \leq (m_2+n_2+p_2)q_2 \leq 150$ ,

25

  - $r$  représente un nombre tel que  $1 \leq r \leq 200$ ,
  - $R_3$  représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au

groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropénylbenzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

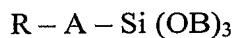
5

- $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_{10}$  et  $R_{11}$ , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  et  $R_9$ , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- $R_{12}$  représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

10

15

avec formule (IIb)



20

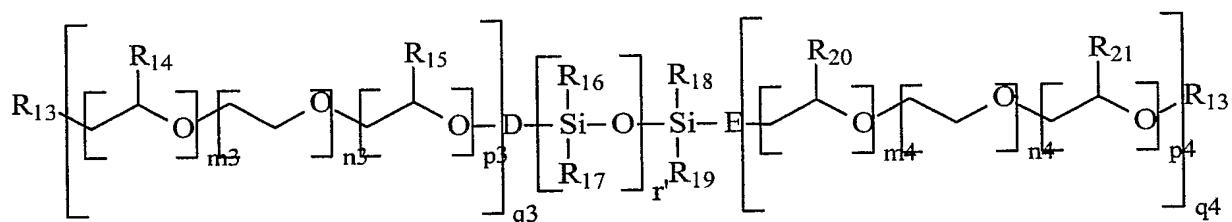
dans laquelle :

25

30

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropénylbenzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

- d) de 0 à 3 % d'au moins un monomère réticulant choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose, ou choisi parmi les molécules de formule (III) :



10

(III)

dans laquelle :

- m3, p3, m4 et p4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n3 et n4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q3 et q4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$  et  $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$ ,
- r' représente un nombre tel que  $1 \leq r' \leq 200$ ,
- R13 représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique,
- crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthan, méthacryluréthan,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropénylbenzyluréthan, allyluréthan, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R14, R15, R20 et R21, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,

- R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> et R<sub>19</sub>, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,  
5 ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

19 - Procédé de dispersion de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse caractérisé en ce qu'on utilise le polymère hydrosoluble selon l'une des  
10 revendications 1 à 6.

20 - Procédé de dispersion de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse selon la revendication 19, caractérisé en ce qu'on utilise de 0,05 à 5 % en poids sec dudit polymère, et plus particulièrement en ce qu'on utilise de 0,1 à 3 % en  
15 poids sec dudit polymère, par rapport au poids sec de pigments et/ou charges minérales.

21 - Procédé de dispersion de pigments et/ou de charges minérales selon l'une des revendications 19 ou 20, caractérisé en ce que les pigments et/ou charges minérales sont choisis parmi le carbonate de calcium naturel ou synthétique, les dolomies, le kaolin, le talc, le ciment, le gypse, la chaux, la magnésie, l'oxyde de titane, le blanc satin, le trioxyde d'aluminium ou encore le trihydroxyde d'aluminium, les silices, le mica et le mélange de ces charges entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium ou le trioxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane, ou leurs mélanges, et plus particulièrement parmi le carbonate de calcium naturel, le carbonate de calcium synthétique, et le ciment et très particulièrement parmi le marbre, la calcite,  
25 la craie ou leurs mélanges.  
30

22 - Procédé de broyage de pigments et/ou de charges minérales caractérisé en ce qu'on utilise le polymère hydrosoluble selon l'une des revendications 1 à 6.

23 - Procédé de broyage de pigments et/ou de charges minérales selon l'une des revendications 21 ou 22, caractérisé en ce qu'on utilise de 0,05 à 5 % en poids sec dudit polymère, et plus particulièrement en ce qu'on utilise de 0,1 à 3 % en poids sec dudit polymère, par rapport au poids sec de pigments et/ou charges minérales.

5

24 - Procédé de broyage de pigments et/ou de charges minérales selon les revendications 22 ou 23 caractérisé en ce que les pigments et/ou charges minérales sont choisis parmi le carbonate de calcium naturel ou synthétique, les dolomies, le kaolin, le talc, le gypse, la chaux, la magnésie, l'oxyde de titane, le blanc satin, le trioxyde d'aluminium ou encore le trihydroxyde d'aluminium, les silices, le mica et le mélange de ces charges entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium ou le trioxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane, ou leurs mélanges, et plus particulièrement parmi le carbonate de calcium naturel et le carbonate de calcium synthétique, et très particulièrement parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

10

25 - Dispersion aqueuse de pigments et/ou de charges minérales caractérisée en ce qu'elle contient le polymère hydrosoluble selon l'une des revendications 1 à 6, et plus particulièrement en ce qu'elle contient de 0,05 à 5 % en poids sec dudit polymère, et plus particulièrement en ce qu'elle contient de 0,1 à 3 % en poids sec dudit polymère, par rapport au poids sec de pigments et/ou charges minérales.

15

26 - Dispersion aqueuse de pigments et/ou de charges minérales selon la revendication 25, caractérisée en ce que les pigments et/ou charges minérales sont choisis parmi le carbonate de calcium naturel ou synthétique, les dolomies, le kaolin, le talc, le ciment, le gypse, la chaux, la magnésie, l'oxyde de titane, le blanc satin, le trioxyde d'aluminium ou encore le trihydroxyde d'aluminium, les silices, le mica et le mélange de ces charges entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium ou le trioxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme

les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane, ou leurs mélanges, et plus particulièrement parmi le carbonate de calcium naturel et le carbonate de calcium synthétique, et très particulièrement parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

5

27 - Suspension aqueuse de pigments et/ou de charges minérales broyées caractérisée en ce qu'elle contient **1**e polymère hydrosoluble selon l'une des revendications 1 à 6, et plus particulièrement en ce qu'elle contient de 0,05 à 5 % en poids sec dudit polymère, et plus particulièrement en ce qu'elle contient de 0,1 à 3 % en poids sec 10 dudit polymère, par rapport au poids sec de pigments et/ou charges minérales.

28 - Suspension aqueuse de pigments et/ou de charges minérales broyées selon la revendication 27, caractérisée en ce que les pigments et/ou charges minérales sont choisis parmi le carbonate de calcium naturel ou synthétique, les dolomies, le kaolin, 15 le talc, le gypse, la chaux, la magnésie, l'oxyde de titane, le blanc satin, le trioxyde d'aluminium ou encore le trihydroxyde d'aluminium, les silices, le mica et le mélange de ces charges entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium ou le trioxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec 20 des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane, ou leurs mélanges, et plus particulièrement parmi le carbonate de calcium naturel et le carbonate de calcium synthétique, et très particulièrement parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

25

29 - Utilisation de dispersions aqueuses de pigments et/ou de charges minérales selon l'une des revendications 25 ou 26 dans les secteurs du papier tels que le couchage et la charge de masse du papier, des peintures aqueuses, du plastique, du ciment, de la céramique et de la détergence.

30

30 - Utilisation de suspensions aqueuses de pigments et/ou de charges minérales broyées selon l'une des revendications 27 ou 28 dans les secteurs du papier tels que le couchage et la charge de masse du papier, des peintures aqueuses, du plastique, du

ciment, de la céramique et de la détergence.

31 - Procédé de dispersion de matières minérales dans une formulation papetière, dans une peinture aqueuse, dans un ciment, dans une composition céramique, dans une  
5 composition détergente, dans une boue de forage, caractérisé en ce qu'on utilise le polymère hydrosoluble selon l'une des revendications 1 à 6.

32- Utilisation, directe comme agent dispersant, du polymère hydrosoluble mis en œuvre dans le procédé de dispersion de matières minérales dans des formulations  
10 papetières, des peintures aqueuses, des ciments, des compositions céramiques, des compositions détergentes, des compositions cosmétiques, et des boues de forage, selon la revendication 31.

33 - Formulation papetière contenant de 0,01 à 5 % en poids sec du polymère hydrosoluble mis en œuvre selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et 32.

34 - Peinture aqueuse contenant de 0,01 à 5 % en poids sec du polymère hydrosoluble mis en œuvre selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et 32.

20

35 - Composition plastique contenant de 0,01 à 5 % en poids sec du polymère hydrosoluble mis en œuvre selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et 32.

36 - Ciment contenant de 0,01 à 5 % en poids sec du polymère hydrosoluble mis en œuvre selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et 32.

37 - Composition céramique contenant de 0,01 à 5 % en poids sec du polymère hydrosoluble mis en œuvre selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et 32.

30 38 - Composition détergente contenant de 0,01 à 5 % en poids sec du polymère hydrosoluble mis en œuvre selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et 32.

39 - Composition cosmétique contenant de 0,01 à 5 % en poids sec du polymère hydrosoluble mis en œuvre selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et 32.

40 - Composition de boues de forage contenant de 0,01 à 5 % en poids sec du polymère hydrosoluble mis en œuvre selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et 32.